Bestimmung der Form gelöster Makromoleküle mit Hilfe der Strömungsdoppelbrechung

Inauguraldissertation
der philosophischen Fakultät II der Universität Bern
zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Alfred Wissler
von Sumiswald

Von der philosophischen Fakultät II auf Antrag des Herrn Prof. R. Signer angenommen.

Bern, den 4. Dezember 1940.

Der Dekan:
Prof. W. Scherrer.

Bestimmung der Form gelöster Makromoleküle mit Hilfe der Strömungsdoppelbrechung

Inauguraldissertation
der philosophischen Fakultät II der Universität Bern
zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Alfred Wissler
von Sumiswald

Von der philosophischen Fakultät II auf Antrag des Herrn Prof. R. Signer angenommen.

Bern, den 4. Dezember 1940.

Der Dekan:
Prof. W. Scherrer.

Photomechanische Reproduktion Schüler A. G. Biel · 1941

Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit gewidmet.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Die vorliegende Arbeit wurde im organisch - chemischen Institut der Universität Bern unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. Rudolf Signer

unternommen. Auf seine Anregung hin konnte ein Teil der Arbeit am Institut de physique der Universität Strassburg unter der Aufsicht von

Herrn Prof. Dr. Charles Sadron

ausgeführt werden. Es ist mir eine angenehme Pflicht meinen verehrten Lehrern an dieser Stelle für das grosse Interesse, welches sie meiner Arbeit entgegengebracht haben, für ihre wertvollen Ratschläge und Anregungen, sowie für ihr freundliches Entgegenkommen meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Disposition.

I. PROBLEMSTELLUNG.

1. Einleitung Seite 6

2. Grösse und Form gelöster Kolloidteilchen organischer Substanzen. " 8

A. Micellen - Makromoleküle. " 8

B. Form der Teilchen " 10

C. Volumen der Teilchen " 12

D. Assoziation - Dissoziation " 15

II. UNTERSUCHUNGSMETHODEN.

1. Osmotischer Druck " 17

2. Röntgenographische Messungen " 18

3. Elektronenmikroskop " 19

4. Diffusionsmessungen " 19

5. Ultracentrifuge " 21

6. Viskosität " 23

7. Strömungsdoppelbrechung " 30

A. Allgemeines " 30

B. Allgemeine Theorie der Strömungsdoppelbrechung kolloider Lösungen " 32

C. Orientierungswinkel " 34

D. Stärke der Doppelbrechung 39

E. Apparatives, Messmethodik " 40

F. Bisherige Ergebnisse der Methode " 41

III. UNTERSUCHUNGEN AN GELATINE.

1. Bau der Gelatine " 51

2. Messungen an Handelsgelatine Seite 53
A. Herstellung der Lösungen " 53
B. Messungen " 54
C. Resultate " 54
D. Diskussion der Ergebnisse " 67
3. Untersuchungen an fraktionierter Gelatine " 73
A. Allgemeines " 73
B. Strömungsdoppelbrechungsmessungen " 74
IV. CELLULOSEDERIVATE.
1. Allgemeines " 77
2. Methylcellulosen " 79
A. Orientierung " 81
B. Stärke der Doppelbrechung " 93
3. Nitrocellulosen " 97
A. Viskositätsmessungen " 98
B. Strömungsdoppelbrechungsmessungen " 105
V. Na - THYMONUCLEINAT . " 119
A. Viskositätsmessungen " 120
B. Doppelbrechungsmessung " 122
VI. VIRUSLOESUNGEN . " 127
- - - - - - - - - - - - - - -
ZUSAMMENFASSUNG. " 131
LITERATURVERZEICHNIS. " 134

PROBLEMSTELLUNG.

Einleitung.

Systematische Untersuchungen über die Konstitution der Baustoffe des tierischen und pflanzlichen Körpers haben zu der Erkenntnis geführt, dass hier die sogenannten Fadenmoleküle eine hervorragende Rolle spielen. Als Beispiele können die Faserproteine und die Cellulose erwähnt werden. Ihr hydrolytischer Abbau führt zu niedermolekularen, wohldefinierten Stoffen. Durch Polymerisations- und Kondensationsreaktionen gelang es andererseits aus niedermolekularem Material auf chemischem Weg Substanzen aufzubauen, deren Eigenschaften weitgehend mit denjenigen der hochmolekularen Naturstoffe übereinstimmen (Kunstfasern, Kunstharze, synthetischer Kautschuk etc.).

Viele Eigenschaften all dieser Produkte werden mehr durch die Grösse und Form der einzelnen Partikel bestimmt, als durch die spezifische chemische Konstitution des kleinen Bausteines.

Es ist das grosse Verdienst Staudingers und seiner Schule nachgewiesen zu haben, dass man durch gesteuerte Polymerisation bei Kunstprodukten, durch mehr oder weniger starken Abbau bei Naturstoffen zu polymerhomologen Reihen ein und derselben Substanz gelangen kann. Diese Reihen verbinden die genau erforschten niedermolekularen Produkte mit den hochmolekularen, kolloiden Natur- und Kunststoffen und es lässt sich innerhalb einer jeden Reihe die Variation der Stoffeigenschaften mit dem Molekulargewicht studieren.

Zur Charakterisierung dieser Substanzen eignen sich haupt-

sächlich einige physikalische Eigenschaften, während die chemischen zum grossen Teil in der ganzen polymerhomologen Reihe gleich sind.

Ein weiteres Merkzeichen der Hochmolekularen ist ihre Polydispersität. Abgesehen von einigen Naturkörpern im nativen Zustand haben wir es nie mit Stoffen zu tun, deren Moleküle alle gleich gross sind, sondern es liegt stets ein Gemisch verschiedener Moleküle vor. In der Ultrazentrifuge von Svedberg besitzen wir eine Apparatur, die uns weitgehenden Einblick in den Teilchenbestand einer Substanz gestattet. Oft gelingt es auch durch Fraktionieren eine gewisse Trennung der einzelnen Bestandteile zu erreichen.

Die Form der Teilchen kann von Substanz zu Substanz stark varieren. Sie ist bei ein und demselben Stoff weitgehend von den äusseren Umständen abhängig. Eine allgemein anwendbare, direkte Methode der Formbestimmung gibt es heute noch nicht. Durch die Kombination verschiedener Experimente ist man aber in der Lage die Teilchenform indirekt zu erschliessen.

Im Folgenden sollen zuerst die möglichen Teilchenformen besprochen werden, sowie die Bedingungen, welche diese beeinflussen. Dann werden die Methoden angeführt, aus denen die Teilchengestalt erschlossen werden kann. Besonders eingehend soll dabei die Messung der Strömungsdoppelbrechung zur Sprache kommen, da es sich gezeigt hat, dass sie äusserst empfindlich auf Aenderungen von Teilchenform und Grösse reagiert. Untersuchungen der dynamo-optischen Eigenschaften von verschiedenen polymerhomologen Reihen (Gelatine, Methyl- und Nitrocellulose) werden im Sinne einer praktischen Anwendung dieser Methode einer ausführlichen Besprechung unterzogen werden.

Grösse und Form gelöster Kolloid-teilchen organischer Substanzen.

A. Micellen - Makromoleküle.

Der wissenschaftlichen Forschung der letzten zwanzig Jahre ist es gelungen, Prinzipien und Untersuchungsmethoden aufzufinden, die es gestatten, die Frage nach der Grösse und dem Bau der organischen Kolloide eindeutig zu lösen. Der Beweis der Existenz von Makromolekülen ist auf die verschiedensten Arten erbracht worden. Wir setzen im Folgenden die Auffassung von Staudinger als bekannt voraus und begnügen uns daher mit einer kurzen Wiedergabe der Haupttatsachen. Wir können verschiedene Arten von organischen Kolloiden unterscheiden: Micellen und Molekülkolloide.

a. Micellkolloide:

Micellkolloide entstehen durch Zusammenlagerung kleinerer oder grösserer Einzelteilchen zu Gebilden, deren Lösung kolloiden Charakter aufweist. Die Partikel werden durch Dipolkräfte oder Van der Waals'sche Kräfte zusammengehalten, nicht aber durch Valenzbindungen. Die Masse der einzelnen Micellen variert stark und ist dem Einfluss der äusseren Bedingungen unterworfen. Chemische Umsetzungen haben eine totale Veränderung des Micellbestandes zur Folge.

1. Als Micellen im eigentlichen Sinn sind diejenigen Partikel anzusprechen, die durch Zusammenlagerung von heteropolaren niedermolekularen Teilchen entstanden sind (Z.B. Seifen in H_2O). Die Association zur Micelle schützt die lyophoben, organischen Kationenreste vor der Berührung mit Wasser, während die an der

Oberfläche sitzenden ionogenen Gruppen die Löslichkeit bedingen. In andern Lösungsmitteln sind diese Stoffe in niedermolekulardispersem Zustand vorhanden. (Fig.1.)

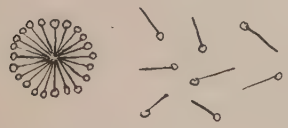

Fig.1. Micelle.

Fig.2. Fransenmicell.

2. Andererseits werden in der Literatur auch kristallitähnliche Strukturen, die am Bau von Fasermaterial beteiligt sind, als Micellen bezeichnet, so das sogenannte Fransenmicell (Fig.2.) Derartige Micellen sollen nach einigen Autoren auch im Teilchenbestand der kolloiden Lösung der Hochmolekularen vorhanden sein.

3. Die Aggregate sind Zusammenlagerungen von Makromolekülen in Lösungen, wie sie in schlechten Lösungsmitteln oder bei Erhöhung der Konzentration auftreten können. In gewissen Fällen können sie aus ungelösten kristallitartigen Micellen bestehen.

b. Molekülkolloide:

Von sehr vielen Hochmolekularen wissen wir, dass sie in geeigneten Dispergierungsmitteln als Makromoleküle in Lösung gehen. Als solche werden Teilchen bezeichnet, deren Atom- oder Ionenbestand allein durch Haupt- und Kovalenzbindungen zusammengehalten wird. Im Unterschied zu den Aggregaten und Micellen weisen sie folgende charakteristische Merkmale auf:

1. Sie haben ein wohldefiniertes Molekulargewicht, bzw. Durchschnittsmolekulargewicht. Dieses ist unabhängig von der Variation der äussern Bedingungen (Lösungsmittel, Temperatur, etc).

2. Sie lassen sich durch chemische Umsetzungen bei sorgfältigem Arbeiten stöchiometrisch in Derivate desselben Polymerisationsgrades umwandeln (sogenannte polymeranaloge Umsetzungen).

3. Ist einmal eine Spaltung in Bruchstücke von kleinerer Masse erfolgt, so ist sie irreversibel.

B. Form der Teilchen.

Durch Polymerisation oder Polykondensation können aus niedermolekularen Stoffen je nach der Zahl der reaktionsfähigen Stellen im Grundmolekül ein-, zwei- oder dreidimensionale Gebilde entstehen.

Bis heute ist es aber erst gelungen die sogenannten Faden- oder Kettenmoleküle, welche durch fortlaufende Addition von Grundmolekülen in einer Richtung entstanden sind, näher zu untersuchen. Die andern Gruppen werden wegen ihrer geringen Löslichkeit und des sehr komplizierten Baues nur äusserst schwer in ihrem Teilchenbestand aufzuklären sein. Unsere Ausführungen beziehen sich also vor allem auf unverzweigte oder höchstens leicht verzweigete Fadenmoleküle.

Dank der fast freien Drehbarkeit der C-Atome können diese Moleküle alle möglichen Formen annehmen. Uns interessiert in erster Linie die Frage, ob in Lösung eine bestimmte Teilchenform, etwa die dicht geknäuelte oder die gestreckte bevorzugt ist. In der Literatur findet man hierüber verschiedene Auffassungen.

Aus der Tatsache, dass die Viskosität verdünnter Lösungen linear zum Molekulargewicht zunimmt, schliesst Staudinger, dass die Teilchen als gestreckte Stäbe in der Lösung vorliegen müssen. (Fig.3[a].)

Wie aus Untersuchungen im Elektronenmikroskop hervorgeht, entsprechen die Teilchen des Tabakmosaikvirus mit ziemlicher Sicherheit der Form von starren Stäben.

Andere experimentelle Messungen z.B. an Cellulosederivaten stehen dieser Auffassung von Stäbchenmolekülen entgegen, wie wir im Verlauf dieser Arbeit zeigen werden.

Da, wo Staudinger keine Proportionalität zwischen Viskosität und Molekulargewicht polymerhomologer Reihen feststellen kann, nimmt er Verzweigung der Moleküle oder gekrümmte Teilchen an.

Eine theoretisch-hydrodynamische Behandlung der Viskosität von Suspensionen gestreckter, rotationselliptischer Teilchen verdankt man vor allem J.M.Burgers [1]. Danach müsste die Viskosität rascher als proportional zur Teilchenlänge ansteigen.

Andere Auffassungen gehen dahin, dass die Fadenmoleküle in Lösung als lockere Knäuel vorhanden seien (Fig.3 b). Diese würden beim Fliessen im Viskosimeter oder bei der Strömungsdoppelbrechungsmessung mehr oder weniger gestreckt. Als Extremfall könnte man sich ein Kettenmolekül auch als zu einer dichten Kugel verknäuelt vorstellen. (Fig. 3c). Es soll nicht von vornherein bestritten werden, dass derartige Formen bei Makromolekülen vorkommen können. Im Verlauf dieser Arbeit wird aber dargelegt werden, dass für Cellulosederivate alle Untersuchungsergebnisse eine solche Teilchenform ausschliessen. Dasselbe wird der Fall sein für die andern Fadenmoleküle, deren Lösungen der Viskositätsregel von Staudinger gehorchen.

Mit unsern Resultaten stimmen am besten leichtgewellte Formen überein. Bei niedrigen Polymerisationsgraden sind die Teilchen nahezu gestreckt, während mit zunehmendem Polymerisations-

grad immer stärkere Abweichungen vom Extremfall (Fig.3[a]) vorkommen.

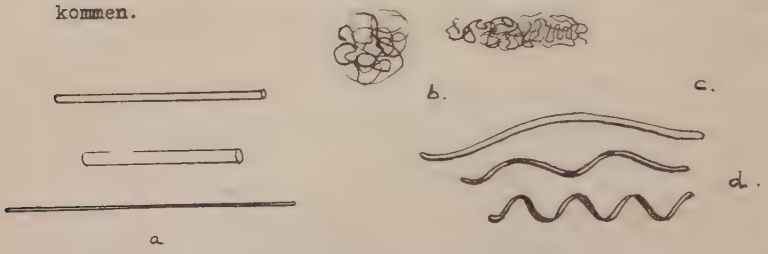

Fig.3. Teilchenformen. a. Gestreckte Stäbchen.
b. Fadenknäuel.
c. Dichte Kugel.
d. Gewellte Teilchen.

Eine besondere Stellung kommt der Frage nach der Teilchenform der Eiweisse zu, ist doch deren Bauprinzip heute noch umstritten. Wohl sind die Aminosäure als Grundbausteine und ihre Verknüpfung zu Peptidketten allgemein anerkannt, aber über den weitern Aufbau fehlen vorläufig sichere Anhaltspunkte. Die sogenannte Cycloltheorie nimmt an, dass die Polypeptidketten zur Bildung innerer Ringe befähigt seien und so zu flächen- und körperhaften Gebilden führen können. Diese Hypothese soll vor allem die Tatsache erklären, dass verschiedene native Eiweissstoffe z.B. Ovalbumin bei der ultrazentrifugalen Untersuchung vollkommen kugelförmige Moleküle zeigten. (Sphärokolloide). Andererseits kennen wir aber Eiweissstoffe, z.B. Casein, Gelatine, etc., deren Teilchen von der Kugelform abweichen.

C. Volumen der Teilchen.

Für die Auswertung der verschiedensten Experimente auf die Teilchenform spielt das hydrodynamisch wirksame Teilchenvolumen

eine Rolle. Leider fehlt eine Methode, um diese Grösse direkt zu bestimmen. Man ist aber häufig in der Lage, aus andern Grössen mit hinreichender Genauigkeit auf dieses Volumen zu schliessen.

Aus der Dichte der festen Substanz kann bei bekanntem Molekulargewicht das Molvolumen und daraus auch das Volumen des Einzelteilchens bestimmt werden.

Durch Dichtemessung einer Lösung eines hochmolekularen Stoffes ergibt sich das partielle spezifische Volumen. (v_{sp} = Volumen von 1 gr Substanz in gelöstem Zustand). *)
Lit: 2) Die Ultrazentrifuge S.55, 3) und 4).

Wenn das Molekulargewicht bekannt ist, kann auch aus v_{sp} das Volumen des Teilchens berechnet werden.

$$\text{I:} \quad v = \frac{M.v_{sp}}{6{,}06.10^{23}}$$

Meistens stimmen die Volumina der Makromoleküle in festem und in gelöstem Zustand überein. 3) Das hydrodynamisch wirksame Volumen kann aus dem oben beschriebenen Teilchenvolumen abgeschätzt werden. Es leuchtet ein, dass es gleich oder grösser, niemals aber kleiner als dieses sein kann. Eine eventuelle Vergrösserung kann zweierlei Ursachen haben:

Besitzt ein Fadenmolekül kurze Seitenketten, wie die Phenylreste des Polystyrols, die Acetyl- und Nitrogruppen in den entsprechenden Cellulosederivaten, so hat es eine unregelmässig gestaltete Oberfläche mit Aus- und Einbuchtungen. Bei der Bewegung

---

*) Anmerkung: Zur Bestimmung gilt folgende Formel:

$$\text{II.} \quad v_{sp} = \left[Lm - (Lg - S)\right] \frac{1}{\varrho . S}$$

Lm = Gew. von Pyknometer + Lösungsmittel
Lg = " " " + Lösung
S = " der Substanz im Pyknometer
ϱ = Dichte des Lösungsmittels.

eines solchen Moleküls durch das Lösungsmittel wird es einen Widerstand ausüben, wie ein analog geformtes, glattes Gebilde von etwas grösserem Volumen. Diese Art der Vergrösserung des hydrodynamischen Volumens hängt von der Grösse und der Zahl der Seitenketten ab und lässt sich aus der Konstitution abschätzen.

Der zweite Grund der Volumvergrösserung liegt in einer Bindung von Lösungsmittelmolekülen durch Solvatationskräfte. Dies dürfte vor allem dort auftreten, wo sowohl die Makromoleküle , wie das Lösungsmittel stark polare oder auch ionogene Gruppen aufweisen.

Ist das Lösungsmittel Wasser, so sprechen wir von Hydratation. Dieser Vorgang spielt besonders bei wässrigen Eiweisslösungen eine grosse Rolle, da er stark von den äussern Bedingungen abhängig ist. Temperatur und p_H-Aenderungen, Zusätze zum Lösungsmittel (Neutralsalz, Alkohol etc.) beeinflussen die Hydratation der Eiweisspartikel und können daher zu Formänderungen führen.

Es könnte auch der Fall eintreten, dass Lösungsmittelmoleküle stöchiometrisch, d.h. mit Haupt- oder Nebenvalenzkräften an die Kolloidteilchen gebunden werden. Wir hätten es also mit ähnlichen Vorgängen wie der Kristallwasserbildung zu tun.

Von Quellung können wir beim Vorliegen von Fadenmolekülen nur dann sprechen, wenn unter dem Einfluss des Lösungsmittels ein eng geknäueltes Molekül stark aufgelockert würde. Der extremste Vorgang wäre die vollkommene Streckung eines Kugelknäuels(Fig.3^c).

Unter Quellung im allgemeinen versteht man die Auflockerung von Micellen und Aggregaten durch eindringendes Lösungsmittel. Besitzt dieses genügendes Lösungsvermögen, so kann Quellung in

vollkommene Auflösung übergehen. Man muss sich vorstellen, dass im Makromolekülassoziaten die gegenseitigen Adhäsionskräfte zufolge der Länge der Fadenmoleküle bedeutend grösser sind als in niedermolekularen Kristallen. Deshalb kann die Flüssigkeit nur langsam, vielleicht bloss teilweise, ins Innere des Molekülverbandes eindringen. So geschieht es, dass die einzelnen Teilchen streckenweise frei und von Lösungsmittel umgeben sind, an andern Stellen aber noch mit ihresgleichen zusammenhaften. Das Ganze stellt dann ein netzartig aufgelockertes voluminöses Gebilde von unbestimmter Form dar. Aehnliche Quellungen treten auch bei dreidimensionalen Makromolekülen auf [5].

D. Assoziation - Dissoziation.

Stärker als durch Anlagerung von Lösungsmittel kann die Form eines Teilchens durch Assoziation von seinesgleichen verändert werden. Assoziation tritt immer bei Verminderung der Löslichkeit auf. Sie ist deshalb den gleichen Einflüssen unterworfen wie die Solvatation. Jede Aggregation ist reversibel und wird durch Wiederherstellung der ursprünglichen Bedingung rückgängig gemacht. Ein Aggregat befindet sich also in einem Gleichgewichtszustand. Vollkommene Assoziation führt zu Ausfällung, vollkommene Dissoziation zur molekulardispersen Lösung. Diese Reversibilität ist wichtig für die Unterscheidung von Dissoziation und chemischer Spaltung.

Es wird diese Erscheinung bei der Diskussion der Untersuchungen an Handelsgelatine noch ausführlich zur Sprache kommen. Dort können wir an Hand von experimentellen Daten den Einfluss von Lösungsmittel, Temperatur, Konzentrationsverschiebungen, etc. auf den Aggregationsvorgang, sowie die Eigenschaften des Aggregates besprechen.

Die Kräfte, welche die einzelnen Makromoleküle zusammenhalten, können verschieden stark und verschiedener Natur sein. Neben Van der Waals'schen Anziehung und Dipolwirkung können beim Eiweiss z.B. auch ionogene Bindungen die Aggregation bewirken. Je nach der Stärke der Kräfte wird die Einstellung des Gleichgewichtes und seine Beeinflussung mehr oder weniger schnell erfolgen. Sie kann unter Umständen Tage und Wochen andauern. Bei Eiweisslösungen spricht man in diesem Fall von Alterungserscheinungen.

U N T E R S U C H U N G S M E T H O D E N .

Im Folgenden sollen diejenigen Methoden angeführt werden, welche zur Untersuchung der Masse und der Dimensionen der Makromoleküle Verwendung finden. Bekanntlich versagen die meisten auf niedermolekulare Substanzen anwendbaren Methoden bei hochmolekularen Stoffen vollkommen. Dafür sind für die Untersuchung der Makromoleküle speziell einige wirksame physikalisch-chemische Methoden neu ausgebaut worden.

O s m o t i s c h e r D r u c k .

Lange Zeit schien die osmotische Methode zur Bestimmung des Molekulargewichts auf Makromoleküle nicht erfolgreich zur Anwendung gelangen zu können. Die Gründe waren folgende:

1. Der osmotische Druck von Hochpolymeren ist bei Lösungen mittlerer Konzentration nicht proportional zur Konzentration und zudem vom Lösungsmittel abhängig.

2. Die Gesetze idealer Lösungen gelten erst bei sehr niedrigen Konzentrationen, bei denen die Messfehler gross und die Resultate ungenau werden.

3. Jede niedermolekulare Verunreinigung muss die Resultate stark fälschen. Die Präparate müssen daher für die Untersuchung immer äusserst sorgfältig gereinigt sein, was bei Makromolekülen oft auf grosse Schwierigkeiten stösst.

Sorgfältig durchgeführte Untersuchungen an besonders gereinigten Stoffen unter Verwendung geeignet modifizierter pparaturen haben die Brauchbarkeit der Methode wenigstens für gewisse Makro-

moleküle erwiesen (Lit: G.V.Schulz [6] und [7], A.Dobry [8] und [9], S.Carter u. B.Record [10]).

Es zeigte sich, dass der Grenzwert von Π/c für $c \to 0$ für ein und dieselbe Substanz konstant und vom Lösungsmittel unabhängig ist. Die Messungen müssen aber in äusserst verdünnten Lösungen ausgeführt werden. Viskosimetrisch nach der Staudingerschen Beziehung ermittelte Molekulargewichte wurden auf diese Weise bei Cellulosederivaten bestätigt. (Π = osmotischer Druck).

In der neuesten Arbeit von Carter u. Record werden Molekulargewichte von einigen Tausend bis zu einigen Millionen für verschiedene Kohlehydratderivate gemessen (Lichenin, Inulin, Glycogen, Stärke, Dextrin, acetyliert oder methyliert in CCl_4 oder $CHCl_3$.)

Röntgenographische Messungen.

Durch röntgenographische Messungen an hochmolekularen Substanzen konnte in verschiedenen Fällen eine kristalline Struktur festgestellt werden. Aus den aufgefundenen Identitätsperioden können die Dimensionen des Grundmoleküls festgehalten werden. Ist der Polymerisationsgrad bekannt, so ist damit die Raumbeanspruchung der Teilchen im festen Zustand bestimmt. Aus der Breite der Interferenzen kann auf die Grösse der kristallinen Bezirke geschlossen werden.

Die Form der Teilchen in Lösung braucht natürlich nicht die gleiche zu sein wie im Kristall. Es gibt aber auch viele amorphe hochpolymere Substanzen oder nur schwach geordnete Strukturen.

In diesen Fällen kann die röntgenographische Untersuchung nur ganz wenig aussagen.

Elektronenmikroskop.

Es kann sich nicht darum handeln, hier eine genaue Beschreibung des Elektronenmikroskops und seiner allgemeinen Anwendung zu geben. Für unsere Betrachtung ist die Tatsache wichtig, dass es gelingt Teilchen sichtbar zu machen, die in den Dimensionen grossen Makromolekülen entsprechen. Die untere Grenze der Sichtbarmachung liegt bei ca 50 - 100 Å. So gelingt es, einzelne Teilchen des Tabakmosaikvirus photographisch festzuhalten. Bei Kenntnis der angewendeten Vergrösserung lassen sich durch Ausmessung der photographischen Bilder die Dimensionen der untersuchten Partikel direkt bestimmen. Volumen und Form lassen sich also eindeutig festlegen.

Gewöhnliche Fadenmoleküle werden aber, wegen ihrer geringen Dicke auch im Elektronenmikroskop noch der Beobachtung entgehen, wenn es nicht gelingt, die Empfindlichkeit noch zu steigern.

Diffusionsmessungen.

Die Diffusionskonstante Δ kann auf verschiedene Weisen, am sichersten nach der Methode von O.Lamm ermittelt werden. Diese gestattet, die Konzentrationen in der Diffusionsschicht auf photographischem Wege festzuhalten.

1. Für kugelige Teilchen können Diffusionsmessungen zur Bestimmung des Molekulargewichts dienen, ist doch $\Delta_o = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r}$.

Δ_o = Diffusionskonstante von kugeligen Teilchen.
r = Radius des Teilchens.
Aus r ergibt sich das Teilchenvolumen zu $\frac{4\pi}{3}.r^3$ und wenn v_{sp} bekannt ist , kann die Masse berechnet werden.

2.Für nichtkugelige Teilchen kann die Masse ebenfalls bestimmt werden, wenn die Sedimentationskonstante bekannt ist. Darüber wird im Zusammenhang mit ultrazentrifugalen Messungen berichtet werden.

3. Ist das Molekulargewicht bekannt, so können Diffusionsmessungen einen Anhaltspunkt bieten für die Anisodiametrie der Teilchen, Setzt man die gefundene Diffusionskonstante Δ in Vergleich zu der für eine Kugel vom gleichen Volumen berechneten Δ_o, so ergibt sich ein bestimmter Dissymmetriefaktor Δ/Δ_o, welcher kleiner sein muss als 1, wenn die Teilchen ellipsoidisch sind. Δ ist umgekehrt proportional dem molaren Reibungskoeffizienten f, also ist $\Delta/\Delta_o = 1/f/f_o$.

Es gibt nun eine Formel von Perrin[11], welche gestattet Δ/Δ_o mit dem Achsenverhältnis a/b der Teilchen in Verbindung zu setzen. a = halbe Längsachse, b = halber Aequatorialdurchmesser.

$$\text{III.} \quad \Delta/\Delta_o = \frac{(b/a)^{2/3}}{\sqrt{1-b^2/a^2}} \cdot \ln \frac{1+\sqrt{1-b^2/a^2}}{b/a}$$

Diese Formel hat A.Polson auf Eiweisspartikel, sowie auf Methylcellulosen angewandt. Der Nachteil dieser Bestimmungsmethode von a/b ist ihre relative Unempfindlichkeit, wie nachstehende Tabelle zeigt. (A.Polson[12,13,14]).

Tabelle 1. Abhängigkeit des Dissymetriefaktors vom Achsenverhältnis der Teilchen.

a/b	Δ/Δ_o	f/f_o
1	1	1
10	0,646	1,55
20	0,486	2,05
50	0,339	2,95
100	0,247	4,06
200	0,175	5,75

U l t r a z e n t r i f u g e .

Einen weitgehend Einblick in die Teilcheneigenschaften einer Substanz kann die Untersuchung in der Ultrazentrifuge ergeben. Diese von The Svedberg und seinen Mitarbeitern ausgearbeitete Methode ist aber wegen der geringen Zahl der existierenden Apparaturen nur in beschränktem Masse der allgemeinen Untersuchung kolloider Systeme zugänglich.Hervorragende Resultate sind besonders in der Untersuchung der Proteine erreicht worden, konnte doch u.a. nachgewiesen werden, dass ein grosser Teil des nativen Eiweiss in monodisperser oder pauCidisperser makromolekularer Form vorkommt.

Von einer Beschreibung der Apparatur wird Umgang genommen. Es soll nur über die Leistungsfähigkeit in Bezug auf die uns interessierenden Fragen eingegangen werden.

Das Prinzip der Methode beruht darin, dass die Teilchen einer Lösung durch hochtourige Zentrifugierung der Sedimentation unterworfen werden. Untersucht wird entweder die Sedimentationsgeschwindigkeit bei Verwendung stärkster Zentrifugalkräfte oder

die Einstellung eines Gleichgewichtszustandes zwischen Diffusion und Sedimentation in dem viel geringere Umdrehungszahlen verwendet werden.

1. Sedimentationsgleichgewicht.

Die Einstellung des Gleichgewichts in einer kolloiden Lösung erfordert mehrere Tage. Die resultierende Konzentrationsverteilung gestattet eine Bestimmung des Molekulargewichts und zeigt ferner Mono- oder Polydispersität an.

Der grosse Vorteil, dieser Methode gegenüber der osmometrischen beruht darin, dass in äusserster Verdünnung und mit den grössten Molekulargewichten gearbeitet werden kann, ohne die Leistungsfähigkeit zu beeinträchtigen. Niedermolekulare Verunreinigungen stören nicht merklich. Bei Anwesenheit von geladenen Teilchen kann Neutralsalz zugefügt werden zur Aufhebung der gegenseitigen elektrostatischen Beeinflussung der Partikel, sodass auch heteropolare Substanzen der Molekulargewichtsbestimmung zugänglich sind.

2. Sedimentationsgeschwindigkeit.

Die Sedimentationsgeschwindigkeit wird in äusserst starken Zentrifugalfeldern gemessen, sodass die Diffusion vernachlässigt werden kann. Sie wird charakterisiert durch die Sedimentationskonstante. s.

$$\text{IV.} \qquad s = \frac{dx}{dt} \cdot \frac{1}{\omega^2 . x}$$

$\frac{dx}{dt}$ = beobachtete Geschwindigkeit der Teilchen.

x = Abstand der Teilchen von der Rotationsachse.

ω = Winkelgeschwindigkeit der Zentrifuge.

Durch Kombination von s mit Diffusionsmessungen kann das Molekulargewicht ebenfalls bestimmt werden.

$$V. \qquad M = \frac{RTs}{\Delta (1 - v_{sp}\varrho)} \qquad \varrho = \text{Dichte der Lösung.}$$

Aus der Sedimentationskonstante und dem Molekulargewicht kann der molare Reibungskoeffizient nach folgender Formel berechnet werden:

$$VI. \qquad f = \frac{M (1 - v_{sp}\varrho)}{s}$$

Dieser gibt Aufschluss über die Teilchenform. Für kugelige Teilchen beträgt er nämlich

$$VII. \qquad f_o = 6.\pi . \eta N. \left(\frac{3v}{4\pi}\right)^{1/3}, \qquad v = \text{Teilchenvolumen.}$$

Nimmt der Quotient f/f_o den Wert 1 an, so liegt ein kugelförmiges Teilchen vor. Hat f/f_o grössere Werte, so muss das Teilchen eine gestreckte, abgeplattete oder noch kompliziertere Form aufweisen, die der Bewegung durch die Flüssigkeit grösseren Widerstand bietet als eine volumgleiche Kugel. Für gestreckte rotationselliptische Teilchen von verschiedenem Achsenverhältnis ist der Quotient f/f_o in Tabelle 1 eingetragen.

Abweichungen von Wert 1 treten auch auf, wenn die Teilchen in Lösung solvatisiert sind.

V i s k o s i t ä t .

Wegen der äusserst einfachen Handhabung bildet die Messung der Viskosität eine geeignete Methode zur Charakterisierung hochmolekularer Lösungen. Es haben sich denn auch viele Forscher bemüht, die Zusammenhänge zwischen Viskosität und Eigenschaften der gelösten Teilchen aufzuklären. Im folgenden bedeuten:

η_{abs} = Viskosität gemessen in Poise, η_{abs} H_2O bei 20° = 0,0101,
η_o = Viskosität des Lösungsmittels, η = Viskosität der Lösung.
η_{rel} = relative Viskosität = Viskosität bezogen auf diejenige des Lösungsmittels = $\frac{\eta}{\eta_o}$.
$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_o}{\eta_o} = \eta_{rel} - 1$ = spezifische Viskosität = Viskositätsanteil der gelösten Substanz.

$\frac{\eta_{sp}}{c}$ = Grenzwert der spezifischen Viskosität für $\lim c \to 0$.
Die Konzentration c kann angegeben sein in gr/cm^3 oder in Gm = Grundmoleküle / Liter.

Auf die Messmethodik soll nicht eingegangen werden.

1. Die Einstein'sche Gleichung gilt allgemein für ungeladene, kugelige Teilchen.

VIII. $\eta_{sp} = 2{,}5 \cdot \varphi$, $\varphi = \frac{\text{Volumen der gelösten Substanz}}{\text{Gesamtvolumen der Lösung}}$.

oder etwas umgeformt:

VIIIa. $\frac{\eta_{sp}}{c} = 2{,}5 \cdot v_{sp}$, v_{sp} = partielles spezifisches Vol.

Diese Form gilt nur für nichtsolvatisierte, ungeladene, sphärische Teilchen. Zeigt eine Lösung eine Abweichung von diesem Gesetz, so kann dies folgende Gründe haben:

a. Die Teilchen sind wohl sphärisch, aber solvatisiert.

b. Die Teilchen sind nicht kugelförmig. Solvatation kann vorhanden sein.

c. Die Teilchen sind elektrisch geladen.

Abweichungen vom Einstein'schen Gesetz bilden die Regel für die meisten Lösungen hochmolekularer Stoffe. Es musste also nach Gesetzmässigkeiten gesucht werden, welche gestatteten, das Verhalten der Viskosität mit den Eigenschaften der gelösten Teilchen in Zusammenhang zu bringen.

2. Ausgedehnte experimentelle Bestimmungen führten H. Staudinger zu einem empirischen Gesetz für die Viskosität von Fadenmoleküllösungen.

$$\frac{\eta_{sp}}{c_{Gm}} = K_m.M. \qquad K_m = \text{Konstant für eine polymerhomologe Reihe.}$$

Aus dieser einfachen Beziehung zog Staudinger den Schluss, dass auch die Teilchen der Lösung eine einfache Form aufweisen müssten. Diese konnte seiner Ansicht nach nur diejenige gestreckter Stäbchen sein. Wir werden später (s. Abschnitt Cellulosederivate) ausführen, dass gerade vollkommen gestreckte Stäbchen Abweichungen von der Staudinger'schen Viskositätsregel ergeben müssten. Lösungen leicht gewellter Teilchen, deren Krümmung mit zunehmender Moleküllänge wächst, können dagegen hydrodynamisch betrachtet diesem Gesetz entsprechen. Bei stärker gekrümmten Teilchen, bei verzweigten Molekülen oder andern Formänderungen innerhalb einer polymerhomologen Reihe versagt das Gesetz. Die K_m - Konstante ist überdies vom Lösungsmittel abhängig.

Ist diese Konstante für eine bestimmte Reihe einmal ermittelt, so ist die Anwendung dieses Gesetzes eine äusserst einfache Methode zur Bestimmung des Molekulargewichts von Fadenmolekülen in Lösung. Die Fehlergrenze des bestimmten Mittelwertes wird je nach Umständen 10 - 30 % ± betragen. Die Nachprüfungen sind mit Hilfe von osmotischen und ultrazentrifugalen Messungen auch an hochpolymeren Substanzen durchgeführt worden.

Lit . H .Staudinger Hochmolekulare Verbindungen [15], [7], R.Signer und v.Tavel [16]

3. Verschiedene Autoren (z.B. W.Kuhn [17], Eisenschitz [18]) versuchten die Viskosität mit dem Achsenverhältnis der gelösten Teilchen in Zusammenhang zu bringen. Sehr eingehend ist dieses

Problem von J.M.Burgers [1] behandelt worden. Er stellt eine allgemeine Formel auf für nicht solvatisierte Rotationsellipsoide.

$$X. \frac{\eta sp}{c} = v_{sp}.\Lambda \quad ; \quad \Lambda = f\,(a/b) \qquad \begin{matrix} a = \text{halbe Längsachse.} \\ b = \text{Aequatorialradius.} \end{matrix}$$

Für den Fall beträchtlicher Brown'scher Bewegung wird eine Näherungsformel für die Berechnung von Λ aufgeführt. Nach dieser kann aus den $\frac{\eta sp}{c}$ werten a/b bestimmt werden. Von dieser Formel werden wir im Verlauf unserer Betrachtungen verschiedentlich Gebrauch machen.

Bei allen Messungen der Viskosität muss man sich aber bewusst sein, dass diese ausser von den Teilchendimensionen noch von zahlreichen Faktoren beeinflusst wird.

Einfluss der Konzentration.

Bei Lösungen hochmolekularer Stoffe steigt die Viskosität mit zunehmender Konzentration an und zwar nach Arrhenius nach der Formel $\frac{\log \eta rel}{c} = K.$; doch gilt:diese Beziehung nur in besondern Fällen. Untersuchungen an Nitrocellulose (A.Dobry [19] u. [9]) ergaben, dass die Konzentrationsabhängigkeit je nach dem Lösungsmittel eine andere ist.

E.P.Irany konnte zeigen, dass die einzelnen Glieder einer polymerhomologen Reihe die nämliche Konzentrationsfunktion der Viskosität aufweisen. [20] Er verwendete hiezu ein graphisches Verfahren. Diese Methode beruht darauf, die Viskositäts- Konzentrationskurve einer Substanz durch Veränderung des Konzentrationsmassstabes in eine Gerade umzuwandeln. Trägt man die Viskositätswerte für die anderen Substanzen im gleichen Massstab auf, so bilden auch sie Gerade, nur mit anderem Neigungswinkel. Dieser

Neigungswinkel wiederum ist für die betreffende Substanz charakteristisch. Diese Methode wurde, wie die folgende Figur (Fig.4) zeigt auf die Methylcelluloselösungen angewendet, deren übriges Verhalten später beschrieben wird.

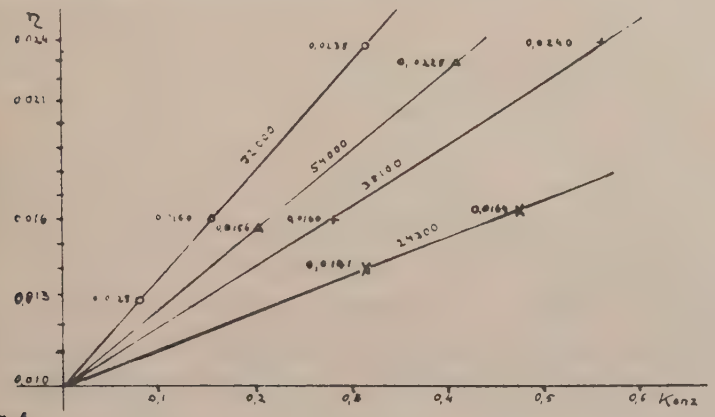

Fig.4.

Abweichungen vom Hagen-Poiseuille'schen Gesetz.

(Strukturviskosität)

Abweichendes Verhalten vom Hagen-Poiseuille'schen Gesetz, d.h. Abhängigkeit der Viskosität einer Lösung von der Fliessgeschwindigkeit kann zwei verschiedene Ursachen haben.

1. Durch Desaggregation von Micellen kann der Teilchenbestand verändert werden und dadurch zur Beeinflussung der Viskosität Anlass geben. Liegt dieser Fall vor, muss der Effekt bei einer bestimmten Geschwindigkeit einsetzen und dann ungefähr dem Verlauf der Kurve a in Fig.5 entsprechen. Das obere gerade Stück der Kurve entspricht dem Aggregationsgleichgewicht, das untere dem vollständig dissoziierten Zustand. Zwischen A und B

findet Desaggregation statt.

Da Aggregationsgleichgewichte sich zeitlich sehr langsam einstellen, muss eine Lösung bei sofortiger Wiederholung der Messsung ein anderes Kurvenbild ergeben als bei der ersten Messung(Fig.5_a).

2. Strukturviskosität kann bei anisodiametrischen Teilchen auch eine Folge der Orientierung sein. Je stärker ein Partikel in der Strömungsrichtung orientiert ist, umso geringer ist sein Reibungswiderstand , umso kleiner also die Viskosität der Lösung. Wie die Orientierung einer Sättigung zustrebt, muss auch die Viskositätskurve einen Grenzwert erreichen (Fig.5_b). Solche Kurven sind bei Nitrocelluloselösung gemessen worden. (s. Abschnitt Nitrocellulose). Der Effekt ist nur von einer bestimmten Teilchengrösse an zu erwarten (H. Staudinger[15]). Die Viskosität fällt umso schneller ab, je höher der Polymerisationsgrad ist und je stärker die Konzentration. In jedem Fall ist die Reproduzierbarkeit vollkommen gewahrt.

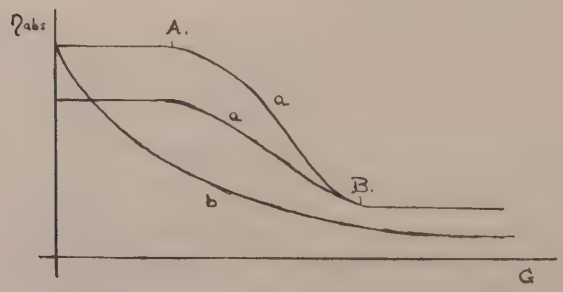

Fig.5 . Strukturviskositätskurven.

Viskositätseinfluss geladener Teilchen.

Bekanntlich haben ionisierte Partikel eine höhere Viskosität

zur Folge als ungeladene Teilchen. Diese ist abhängig vom p_H, bei Eiweisslösungen z.B. am isoelektrischen Punkt ein Minimum. Neutralsalzzusätze heben diesen elektroviskosen Effekt auf. Zur Erklärung dieser Tatsachen wurden verschiedene Theorien aufgestellt(Pauli und Valkò[21], H. Staudinger[15] S. 335, H.Nitschmann [22]). Am Plausibelsten scheinen heute diejenigen, welche von rein elektrostattischen Anschauungen ausgehen.

Staudinger nimmt an, dass durch interionische Kräfte die einzelnen hochmolekularen Ionen sich in ihrer Beweglichkeit hemmen, was zu sogenannter Schwarmbildung führen soll.

Eine andere Hypothese erblickt die Hauptursache darin, dass durch Verschiebung elektrischer Teilchen in Bezug auf ihre Umgebung eine gewisse Arbeit geleistet werden muss. Diese drückt sich in der erhöhten Reibung aus.

Die Volumenzunahme durch Hydratation muss als Hauptursache ausgeschaltet werden. Es zeigte sich nämlich, u.a. , dass diese vom Ladungszustand weitgehend unabhängig ist.

Es liesse sich auch die Vermutung aufstellen, dass Ladungsänderungen die Teilchenform beeinflussen könnten. In hochmolekularen Polyionen könnten durch Abstossung der gleichgeladenen Gruppen stärker gestreckte Formen vorliegen als im ungeladenen Zustand. Ebenso müsste bei Polyzwitterionen am isoelektrischen Punkt, wo gleich viel positive wie negative Gruppen im Molekül vorhanden sind, die grösste Anziehung der entgegengesetzt geladenen Teile stattfinden. Die dadurch bewirkte Verkürzung könnte das auftretende Minimum der Viskosität ebenfalls erklären.

Künstliche Doppelbrechung.

Doppelbrechung, d.h. optische Anisotropie kann in einem unter normalen Bedingungen isotropen Körper künstlich hervorgerufen werden (Glas durch Druck). Uns interessieren hier nur die Erscheinungen in Flüssigkeiten, die je nach dem verwendeten Kraftfeld als elektrische, magnetische oder dynamische Doppelbrechung bezeichnet werden.

Die Wirkung der Kraftfelder hat in allen drei Fällen eine Orientierung der Teilchen zur Folge und die in Erscheinung tretende Doppelbrechung ist eine Folge der Anisotropie der Polarisierbarkeit dieser Teilchen.

Strömungsdoppelbrechung.

A. Allgemeines:

Da in dieser Arbeit vor allem über Messungen der Strömungsdoppelbrechung (dynamische Doppelbrechung oder Maxwelleffekt) berichtet wird, soll im Folgenden näher auf diese Untersuchungsmethode eingegangen werden.

Lässt man linear polarisiertes Licht strömende Flüssigkeiten durchsetzen, so tritt Doppelbrechung auf. Diese Erscheinung kann bei vielen reinen Flüssigkeiten festgestellt werden, vor allem aber bei Lösungen kolloider, nicht kugeliger Teilchen. Der Effekt

ist zuerst von Maxwell beobachtet worden und seither haben sich zahlreiche Forscher damit beschäftigt.

Im Laufe der Untersuchungen hat sich eine leistungsfähige, leicht zu handhabende Apparatur herausgebildet, die schon öfter beschrieben worden ist und hier nur kurz rekapituliert wird.

1. Zur Aufnahme der Flüssigkeit dient eine Anordnung, die dem Couette-Viskosimeter entspricht. Durch Rotation des Innencylinders bei feststehendem Aussencylinder wird die Flüssigkeit einer Scherkraft unterworfen. Diese ist für genügend schmale Zwischenräume zwsichen den Cylindern über die ganze Flüssigkeitsschicht konstant. Die Scherkraft ist proportional dem Produkt aus Viskosität und Strömungsgradient. Letzterer berechnet sich in erster Annäherung nach folgender Formel:

$$\text{XI.} \qquad G = \frac{\omega . r_i}{r_a - r_i} = \frac{2\pi r_i}{r_a - r_i} . U$$

G = Strömungsgradient, ω = Winkelgeschwindigkeit des Rotors.
U = Anzahl Umdrehungen/sec.,
r_a u. r_i = Radius des Aussen- bzw. Innencylinders.

2. Ein polarisierter Lichtstrahl durchsetzt die Flüssigkeitsschicht parallel zur Rotationsachse und wird mit Hilfe eines der üblichen Kompensatorsysteme analysiert. Da sich die rotierende Flüssigkeit wie ein optisch einachsiger Kristall verhält, lassen sich auch hier zwei verschiedene Grössen messen.

a. Die Lage der Schwingungsebene: Sie ist, wie später eingehend besprochen wird, einzig von der Orientierung der Teilchen im Strömungsfeld abhängig.(s. Abschnitt B).

b. Die Stärke der Doppelbrechung. Diese ist einerseits von der Form der Teilchen und andererseits von ihren optischen Eigenschaften abhängig. (s. Abschnitt C).

B. Allgemeine Theorie der Strömungsdoppelbrechung kolloider Lösungen.

Die Grundlagen der theoretischen Behandlung des Maxwell-effekts sind: 1. die Theorie strömender Flüssigkeiten und 2. die Vorstellungen über die Einflüsse elektromagnetischer Lichtwellen auf polarisierbare Materie.

Da vorläufig eine befriedigende kinetische Theorie der Flüssigkeiten fehlen, sind die Physiker darauf angewiesen, das Problem hydrodynamisch zu behandeln. Wie weit aber Gesetze der Hydrodynamik auf die Lösungen von Fadenmoleküle anwendbar sind, ist nicht ohne weiteres vorauszusagen. Diese Teilchen weichen nur in einer Dimension wesentlich von der Grösse der Lösungsmittelmoleküle ab, so dass die Anwendbarkeit der Kontinuumstheorie in Frage gestellt ist. Ebensowenig kann beurteilt werden, wie sich die Biegsamkeit der realen Teilchen auswirkt. Die Theorie erstreckt sich vorerst nur auf starre Rotationsellipsoide. Im Verlauf dieser Arbeit soll gezeigt werden, dass die experimentellen Resultate an Nitrocellulosen und Methylcellulosen recht gute Uebereinstimmung mit der Theorie ergeben. Es können daher vorderhand auch für die Bewegung solcher Teilchen die hydrodynamischen Gesetze als geltend angenommen werden.

Die Theorie der Strömungsdoppelbrechung ist in den letzten Jahren vor allem dank der Arbeiten von Ch. Sadron beträchtlich vertieft worden, sodass sie heute gestattet, aus den Experimenten die Form und die optischen Eigenschaften der gelösten Teilchen zu erschliessen.

Das Auftreten der Strömungsdoppelbrechung wurde früher als

Spannungsdoppelbrechung oder als reine Stäbchendoppelbrechung gedeutet. Heute ist man gewiss, dass der wesentliche Faktor in der Orientierung optisch anisotroper Einzelteilchen gelegen ist.

Als Voraussetzung für die theoretische Behandlung des dynamo-optischen Effekts gelten die folgenden Postulate:

1. Die Teilchen sollen gross sein in Bezug auf die Moleküle des Lösungsmittels, aber alle unter sich gleich.

2. Das Lösungsmittel selbst darf keine optisch-anisotropen Teilchen aufweisen.

3. Die gelösten Partikel sollen starre, elektrisch ungeladene Rotationsellipsoide darstellen.

4. Die Konzentration muss so klein gewählt werden, dass die Teilchen sich unabhängig bewegen können, ohne von ihresgleichen behindert zu werden.

In Bezug auf die gegenseitige Lage der geometrischen und optischen Achsen eines Teilchens können die Fälle unterschieden werden, die durch folgende drei Figuren wiedergegeben sind (Fig. 6a,b,c).

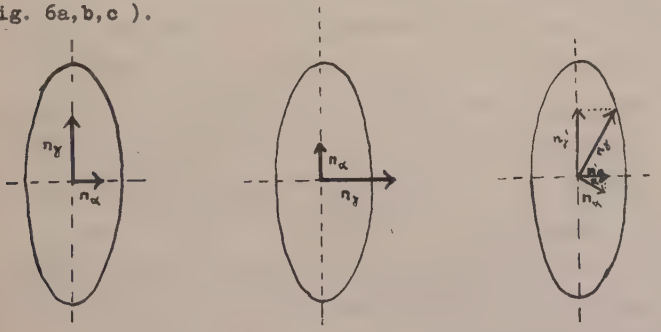

Fig.6. Lage der optischen Achsen im Rotationsellipsoid.
a. n_γ parallel zur Längsachse.
b. n_γ senkrecht zur Längsachse.
c. n_γ schief zur Längsachse.

Am einfachsten sind die Fälle a und b theoretisch zu behandeln. Teilchen mit der Anordnung von Fig.6c.verhalten sich offenbar gleich wie analog geformte Teilchen bei denen n_γ' und n_α' als Projektion von n_γ und n_α mit den geometrischen Achsen zusammenfallen würden.

C. Orientierungswinkel.

In der strömenden Flüssigkeitsschicht unterliegen die gelösten Partikel zwei verschiedenen Wirkungen. Die eine geht von der bewegten Flüssigkeit aus und sucht die Teilchen in die Strömungsrichtung zu orientieren. Die andere beruht auf der Brown'schen Molekularbewegung und wirkt der Teilchenorientierung entgegen. Die Resultante aus beiden Tendenzen bewirkt eine Orientierung der Teilchen in einer bevorzugten Richtung. Diese ist bei gegebener Temperatur abhängig vom Gradienten und der Viskosität der Lösung einerseits, vom Volumen und der Form des Teilchens andererseits.

Nach der Theorie von P. Boeder [23] liegt der Auslöschwinkel φ des strömenden Systems bei gegebenem Gradienten in der Richtung der maximalen Häufigkeit der Teilchenorientierung. Diese liegt, wie die folgende Figur 7 zeigt, bei kleinem Gradienten in der 45°-Richtung . Mit wachsendem Gradienten nimmt das Maximum der Verteilungskurve zu und nähert sich der 90°-Richtung, d.h. es werden immer mehr Teilchen in die Strömungsrichtung orientiert. Bei ruhendem System ist die Häufigkeit der Teilchen in jeder Richtung gleich gross.

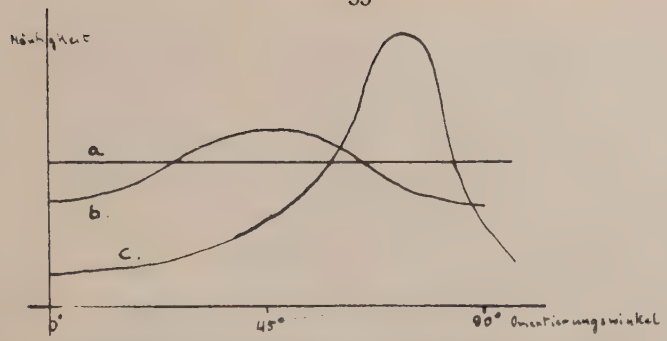

Fig.7. Häufigkeitsverteilungskurven strömender Teilchen.
a. ruhende Lösung, b. kleiner Gradient, c. starker Gradient.

Trifft unsere Annahme zu, dass die eine Hauptachse des Indexellipsoides mit der Vorzugsrichtung der Teilchenorientierung zusammenfällt, so lässt sich durch Festlegung der Auslöschrichtung auch der Orientierungswinkel der Teilchen bestimmen.

Als Orientierungswinkel φ bezeichnen wir im Folgenden den Winkel zwischen der Radialrichtung der Apparatur (also senkrecht zur Strömungsrichtung) und der Vorzugsrichtung der Teilchenorientierung, wie es die folgende Figur 8 deutlich macht .Bei positiver Doppelbrechung (Fig 8^a.) liegt φ also zwischen der Richtung A-A und n_γ , bei negativer Doppelbrechung (Fig 8^b.) zwischen A-A und n_α . Das Vorzeichen von φ setzen wir entsprechend dem der Doppelbrechung im ersten Fall + im zweiten Fall - .

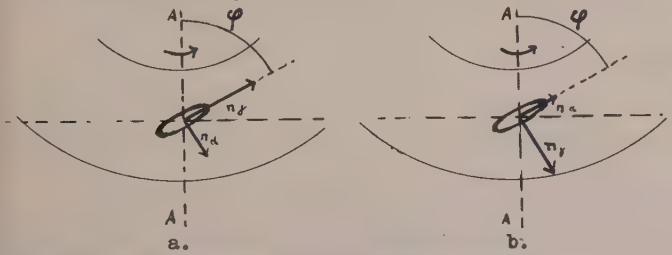

Fig 8. Bestimmung des Orientierungswinkels.
a. positive Doppelbrechung
b. negative Doppelbrechung

Die Grundlagen der Orientierungstheorie wurden von Jeffery [24] gegeben. Seine Berechnungen stimmen aber nur für den Fall, dass die Brown'sche Molekularbewegung zu vernachlässigen ist. Der Ausbau der Theorie unter Mitberücksichtigung der Diffusion erfolgte durch P. Boeder[23], E.Guth[25], J.M.Burgers [1].

Für den Orientierungswinkel ergeben sich folgende Feststellungen, die mit den experimentell ermittelten Befunden übereinstimmen.

1. Lösungen kugeliger Teilchen können keine Strömungsdoppelbrechung aufweisen.

2. Bei Lösungen anisodiametrischer Teilchen kann der Orientierungswinkel varieren von 45° - 90°.(+ oder -).

3.Im allgemeinen nimmt der Orientierungswinkel φ mit steigendem Gradienten zu,und nähert sich asymptotisch dem Grenzwert von 90°.

4. Je grösser einerseits das Achsenverhältnis, andererseits das Volumen der gelösten Partikel ist, um so näher liegt φ bei gegebenem Gradienten bei 90°.

5. Für den speziellen Fall, dass das Achsenverhältnis der Teilchen sowie ihr Volumen klein ist,(also bei sehr starker Diffusion) bleibt der Orientierungswinkel trotz wachsendem Gradiennten konstant bei 45°.

Ausgehend von diesen Grundlagen haben Sadron [26] und [27] sowie Peterlin und Stuart [28] Formeln entwickelt, die uns gestatten aus der Lage des Orientierungswinkels auf das Achsenverhältnis der Teilchen zu schliessen.Die Formeln lauten:

XII. Sadron $$\varphi = \frac{G.\eta}{12\,D_0} - \frac{(G.\eta)^2}{240\,D_0^2}\,m + \ldots\ldots$$

XIII.Peterlin u.Stuart $$\varphi = \frac{G.\eta}{12\,D_0}\left[1 - \frac{(G.\eta)^2}{108\,D_0^2}.\left(1+\frac{24}{35}.m\right) + \ldots.\right]$$

In obigen Formeln bedeuten: $\alpha = |\varphi| - 45^0$, η = Viscosität der Lösung, $D_0 = \frac{D}{\eta}$ =Diffusionskonstante der Orientierung, $m = \frac{a^2-b^2}{a^2+b^2}$, a= halbe Längsachse, b= Aequatorialradius.

Beide Formeln bilden die Anfangsglieder einer unendlichen Reihe. Die weitern Glieder der Formel von Ch.Sadron lassen sich mathematisch nicht einfach ermitteln und sind deshalb noch nicht bekannt. Dasselbe dürfte der Fall sein für die Formel von A.Peterlin und H.A.Stuart. Es ist daher nicht verwunderlich, dass die nach diesen Formeln errechneten Orientierungskurven nicht mit dem experimentell ermittelten Kurvenverlauf übereinstimmen. (s. Fig. 9.) Besonders für grosse Werte von $G.\eta$ treten bedeutende Abweichungen auf. Je mehr Glieder der Reihe bekannt sein werden um so mehr dürften die berechneten und die gefundenen Kurven übereinstimmen.

Wichtig für die weiteren Ausführungen ist aber die Tatsache, dass das erste Glied der entwickelten Reihe $\alpha = \frac{G.\eta}{12 D_0}$ in beiden Gleichungen übereinstimmt. Dies bedeutet mathematisch, dass die Tangenten an die Kurven nach Sadron und Peterlin im Punkte $G.\eta = 0$ zusammenfallen.

Um D_0 zu berechnen haben wir also die Orientierungskurve bei kleinem $G.\eta$ experimentell zu bestimmen, an diese Kurve die Tangente im Ursprung zu ziehen. Aus ihrer Neigung ergibt sich dann nach Gleichung XIV. D_0.

$$\text{XIV.} \quad D_0 = \frac{1}{12 \alpha / G.\eta} \qquad (G.\eta \to 0)$$

D_0 ist andererseits nach einer Formel von Gans (s.Burgers [1] S. 127, 128) abhängig vom Achsenverhältnis a/b der Teilchen und gegeben durch folgende Formel:

XV. $D_o = \frac{k.T}{2.v}[H]$, wobei $H = f(a/b)\ \frac{\ln 2a/b - 0,5}{a^2/b^2}$

k= Boltzmann Konstante , v= Volumen des Einzelteilchens.

Es gelingt uns also a/b zu berechnen, wenn die Orientierungskurve und v bekannt sind. Da ferner $v = \frac{4\pi}{3} ab^2$ ist, kann man die absoluten Zeilchendimensionen ebenfalls bestimmen.

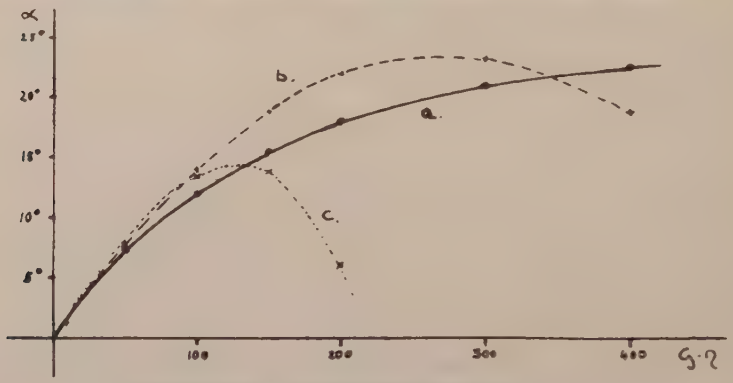

Fig. 9 . Auslöschwinkel in Funktion von G.η .

a. Experimentelle Kurve der Nitrocellulose 158000. Daraus wurde D_o zu 26,8 bestimmt.
b. α in Abhängigkeit von G.η für D_o = 26,8 . Kurve berechnet nach Sadron (Formel XII).
c. Obige Kurve ,nach Peterlin und Stuart (XIII).

Wie schon früher erwähnt wurde, ist noch keine Methode bekannt, die das hydrodynamisch wirksame Teilchenvolumen zu bestimmen gestattete. Wir sind also darauf angewiesen in unsere Gleichung jeweils das Eigenvolumen der Molekeln einzusetzen. Dieses lässt sich durch Ermittlung des partiellen spezifischen Volumens v_{sp} aus dem Molekulargewicht berechnen ($v = \frac{M.v_{sp}}{6,06.10^{23}}$). Wir müssen uns bewusst sein,dass wir damit einen gewissen Fehler in unsere Berechnungen einführen. Dass dieser wenigstens

in bestimmten Fällen zu vernachlässigen ist, soll später nachgewiesen werden.

Um im Folgenden a/b aus D_o nach der Gleichung XV rasch ermitteln zu können, wurden die Werte von H als Funktion von a/b graphisch aufgetragen. (s. Fig. 10).

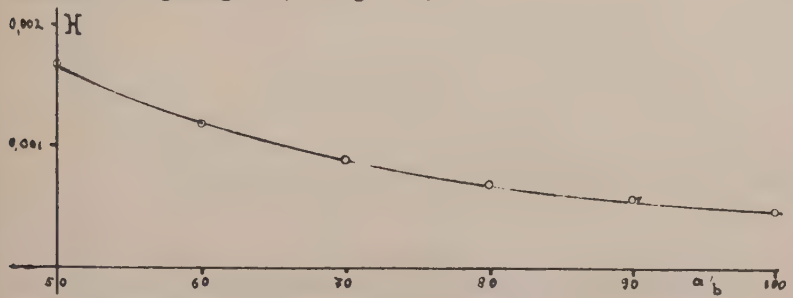

Fig. 10. Werte von H in Funktion von a/b.

D. Stärke der Doppelbrechung.

Auch die Theorie der Stärke der Doppelbrechung wurde sowohl von Ch.Sadron [29),30),31),32),33),26)] wie von A.Peterlin und H.A.Stuart [28),34)] bearbeitet. Beide Autoren kommen zum Schluss, dass die Doppelbrechung das Produkt ist aus einem Orientierungsfaktor und einem optischen Faktor.

Die folgenden Formeln gelten für den Fall, dass $G.\eta$ klein ist und dem Grenzwert $\lim G.\eta \to 0$ zustrebt.

Sadron $$n_\gamma - n_\alpha = \frac{N.G.\eta.m}{D_o} \cdot \frac{\Omega}{3n_o} \cdot \pi \qquad \text{XVI.}$$

Peterlin u.Stuart $$n_\gamma - n_\alpha = \frac{N.G.\eta.m}{D_o} \cdot \frac{\Omega'}{3n_o} \cdot \pi \qquad \text{XVII.}$$

N = Anzahl Teilchen /Volumeneinheit, n_o = Brechungsindex des Lösungsmittels, Ω und Ω' = komplizierte Ausdrücke enthaltend den Brechungsindex n_o, die Hauptpolarisibilitäten σ_1 und σ_2, sowie deren Formfaktoren: ε_a und ε_b, $m = \frac{a^2-b^2}{a^2+b^2}$

Der Orientierungsfaktor $\frac{N.G.\eta.m}{D_o}$ ist abhängig von der Form der Grösse und der Anzahl der gelösten Teilchen, sowie von den äussern Bedingungen der Lösung (Viskosität des Lösungsmittels, Temperatur). Der optische Faktor dagegen wird bestimmt durch die optische Anisotropie des Einzelteilchens und dem Brechungsindex des Lösungsmittels.

In der Folge wurde der Wert $\lim \frac{(n_\gamma - n_\alpha).D_o}{N.G.\eta} \left(\begin{matrix} G.\eta \to 0 \\ N \to 0 \end{matrix} \right) = O$ als charakteristischer Doppelbrechungswert der Lösung bezeichnet. Er gibt die Strömungsdoppelbrechung des Systems unabhängig von der Konzentration und dem Stömungsgradienten an.

E. Apparatives, Messmethodik.

Da mit verschiedenen Apparaturen in Bern und in Strassburg Messungen vorgenommen wurden, sollen hier einige vergleichende Angaben gemacht werden.

Die Apparatur im chemischen Institut der Universität Bern ist so eingerichtet, dass der Topf mit der rotierenden Flüssigkeitsschicht auf dem Objekttisch eines gewöhnlichen Polarisationsmikroskopes festgemacht werden kann. Die Stellung des Polarisators in Bezug auf den Beobachter bleibt fest. Durch Drehen des Tisches kann aber dem Winkel zwischen einfallendem Licht und Stromrichtung jede gewünschte Lage gegeben werden. Die Messung der optischen Grössen bietet also keine Schwierigkeiten. Als Lichtquelle dient eine Natriumdampflampe.

Bei der Strassburger Apparatur wird der Topf vom optischen System unabhängig in einer bestimmten Lage festgehalten. Polarisator und Analysator sind gegeneinander frei drehbar und können auch gegenüber der rotierenden Flüssigkeit jede belie-

bige Winkelstellung einnehmen. Als Lichtquelle dient eine Queksilberdampflampe mit Monochromator (grüne Linie). Durch eine Linse wird die Lichtquelle in der Höhe des Okulars abgebildet.

Y.Björnståhl [35] gibt in einer neueren Arbeit Methoden an, zur Verbesserung des optischen Systems für Strömungsdoppelbrechungsmessungen. Es soll vor allem die Reflexion des Lichtes an den Wänden der Apparatur vermieden werden, ohne wesentliche Herabsetzung der Lichtstärke. Dies kann durch geeignete Abbildung der Lichtquelle erreicht werden.

Die Tabelle 2 (s.folgende Seite) soll einen Vergleich der Dimensionen der verwendeten Apparaturen geben, sowie eine Angabe der Grössen enthalten, welche zu den verschiedenen Berechnungen dienten.

F. Bisherige Ergebnisse der Methode.

Bevor über eigene Ergebnisse berichtet wird, soll in kurzen Zügen mitgeteilt werden, was die Strömungsdoppelbrechungsuntersuchungen bis heute an Resultaten geliefert haben. Diese haben zum Teil theoretisches Interesse, zum Teil sind sie wegleitend für weitere Experimente.

a. Einfluss der Temperatur:

In der Arbeit von R.Signer und H.Gross[36] ist festgestellt worden, dass sich die Strömungsdoppelbrechung mit der Temperatur gleich stark ändert wie die Viskosität. Für beliebige Temperaturen ist also $n_\gamma - n_\alpha \sim G.\eta$.

Dasselbe verhalten zeigen die Doppelbrechungseffekte reiner Flüssigkeiten, wie Messungen an Kohlenwasserstoffen ergaben.

Tabelle 2. Dimensionen der Apparaturen.

	Kunstharz-Apparatur	Neue Metall-Apparatur	Strassburg Zylinder 1.	Strassburg Zylinder 2.
r_a = Radius des Aussenzylinders	2,513 cm	2,501 cm	2,550 cm	2,550 cm
r_i = Radius des Innenzylinders	2,475 cm	2,480 cm	2,520 cm	2,535 cm
$d = r_a - r_i$	0,0427cm	0,0209cm	0,0300cm	0,0154cm
h = Höhe der Apparatur.	4,44 cm	4,65 cm	7,00 cm	7,00 cm
G = Stömungs-gradient.	U.364	U.746	U.8,795.60	U.17,24.60
U_c = kritische Umdrehungszahl	$\frac{\eta}{\varrho}$.482	$\frac{\eta}{\varrho}$.1380	$\frac{\eta}{\varrho}$.799	$\frac{\eta}{\varrho}$.2160
G_c = kritischer Gradient	$\frac{\eta}{\varrho}$.175000	$\frac{\eta}{\varrho}$.1030000	$\frac{\eta}{\varrho}$.422000	$\frac{\eta}{\varrho}$.2235000
$n_\gamma - n_\alpha$ = Stärke der Doppelbr.	ψ.0,0731 $.10^{-6}$	ψ.0,0703 $.10^{-6}$	ψ.0,723.60 $.10^{-9}$	ψ.0,723.60 $.10^{-9}$
λ = benützte Wellenlänge.	5850 Å	5850 Å	5460 Å	5460 Å

U_c ist die kritische Umdrehungszahl, G_c der kritische Gradient für den Eintritt der Turbulenz. Diese können nach der Formel von G.J.Taylor [37] berechnet werden.

$$U_c = \frac{\eta}{\varrho} \cdot \frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{r_a + r_i}{2.P.r_i^2.d^3}} \quad , \text{ wobei } P = 0{,}057 \left(1 - 0{,}652 \frac{d}{r_i}\right) + 0{,}00056 \left(\frac{1}{1 - 0{,}652 \frac{d}{r_i}}\right) \approx 0{,}057$$

In Strassburg wurden die Umdrehungszahl U in Umdrehungen/min, statt in Umdrehungen/sek und der Winkel ψ in Minuten, statt in Grad gemessen. Daher der Faktor 60. ψ = maximaler am Analysator abgelesener Winkel.

Welchen Einfluss die Temperatur auf die Orientierungskurve ausübt, ist praktisch noch nicht untersucht worden. Theoretisch sollte mit zunehmender Temperatur wegen der grösseren Diffusion und der kleineren Viskosität die Kurve flacher verlaufen.

b. Einfluss der Turbulenz.

Dieselbe Arbeit von R.Signer und H.Gross [36] zeigt, dass für die Polystyrollösungen bei eintretender Turbulenz ein deutlicher Knickpunkt in der Kurve der Doppelbrechungen eintrat. Vergleicht man den auf diese Weise ermittelten Eintritt der Turbulenz mit dem theoretisch geforderten (s. vorhergehende Seite Formel nach G.I.Taylor [37]), so zeigt sich eine bemerkenswerte Uebereinstimmung.

Für die von Signer und Gross verwendete Apparatur berechnet sich der kritische Gradient nach oben erwähnter Formel zu $G_c = \frac{\eta}{\varrho} \cdot 3870$. Die folgende Tabelle 3 ist eine Ergänzung zu der in der erwähnten Arbeit auf S.163 stehenden.

Tabelle 3. Berechnete und experimentell bestimmte Grenzgradiente für den Eintritt der Turbulenz.

Substanz	Konz.	η/ϱ	G_{exp}	G_{ber}
Polystyrol Temp 1	1,0	0,406	1560	1570
Polystyrol Temp 1	0,75	0,315	1120	1215
Polystyrol Temp 2	0,75	0,236	845	913
Polystyrol Temp 2	0,50	0,162	600	626
Polystyrol Temp 3	0,75	0,157	560	607
Polystyrol Temp 3	0,50	0,130	465	503
Oelsäure		0,337	1160	1305
Polyäthylenoxyd	2,0	0,138	530	535
"	1,5	0,0873	320	338
"	1,0	0,0490	195	190
"	0,4	0,0238	79	97

Die Nichtübereinstimmung von Experiment und Theorie, wie sie z.B. W.Buchheim und H.A.Stuart [38] gefunden haben, ist auf eine fehlerhafte Wiedergabe der Taylor'schen Formel zurückzuführen, die sich in die Literatur eingeschlichen hat. Für Phenyläthylalkohol finden diese Autoren einen experimentellen Grenzgradienten von ca 950 und berechnen ihn zu 2100 . Nach der richtigen Formel berechnet, ist G_c aber 1460. Wenn immer noch eine bedeutende Abweichung zwischen dem theoretischen und dem experimentellen Wert besteht, so kann dies nur eine Folge ungenauer Messungen der Autoren sein. Die Ergebnisse von Signer und Gross (Tab.3) beweisen einwandfrei, dass bei genauen Messungen Theorie und Experiment sehr gut übereinstimmen..Die Folgerungen über eine beschränkte Gültigkeit der Taylor'schen Formel, welche Buchheim und Stuart aus ihren Messungen glauben ziehen zu können, sind vollkommen unbegründet.

Sadron [29) 33)], wie auch Buchheim und Stuart [38)] weisen darauf hin, dass die im Gebiet der Turbulenz gefundenen Resultate für irgend welche Schlussfolgerungen nicht zu gebrauchen sind. Der Grund liegt in der plötzlich erfolgenden Aenderung des Flüssigkeitscharakters.

c. Einfluss des Lösungsmittels.

Der Einfluss des Lösungsmittels auf die Orientierung ist bis jetzt noch nicht systematisch untersucht worden. Die Ergebnisse von Signer und Gross[36)] an Nitrocellulosen lassen keine quantitativen Schlüsse zu; deutlich ist nur ein Unterschied in den Orientierungskurven festzustellen. Theoretisch dürfte, falls kein Einfluss auf die Teilchengestalt stattfändet, einzig und allein die Wirkung der Viskosität eine Rolle spielen.

Der Einfluss des Lösungsmittels auf $n_\gamma - n_\alpha$ ist von C.H.Sadron [30] ausführlich behandelt und experimentell belegt worden. Danach spielt vor allem der Brechungsindex des Lösungsmittels eine bedeutende Rolle für die Stärke und das Vorzeichen der Doppelbrechung.

$$\frac{n_\gamma - n_\alpha}{G \cdot \eta \cdot C} \cdot \frac{n_o}{(n_o^2 + 2)^2} = A + B \cdot \frac{n_o^2 - 1}{n_o^2 + 2}$$

n_o = Brechungsindex des Lösungsmittels,
A und B = Konstanten, die von dem geometrischen und optischen Eigenschaften der Teilchen abhängen.
Wenn eine Reihe von Lösungsmitteln mit verschiedenem Brechungsindex zur Verfügung steht, in denen die Teilchenform konstant bleibt, lassen sich A und B aus Strömungsoptischen Messungen Bestimmen.

Eine auftretende Solvatation, sowie Formveränderungen (Knäuelungen, Quellungen, Associationen) müssten sich hier bemerkbar machen. (s. R.Signer [39]).

d. Einfluss der Polydispersität.

In zwei Arbeiten (Ch.Sadron [31], Ch. Sadron und H.Mosimann [32]) wird gezeigt, dass die Strömungsdoppelbrechungsmethode geeignet ist, über die Polydispersität der gelösten Substanz gewisse Angaben zu machen. Da wo die Molekülgrösse wenig und kontinuierlich variert, treten nur unbedeutende Abweichungen vom Verhalten monodisperser Substanzen auf. Doch lässt sich da, wo eine Mischung von wenigen, in ihren Eigenschaften stark differierenden Substanzen vorliegt, die Entscheidung nach mono- oder Polydispersität ohne weiteres treffen. Ebenso können Aussagen über die Eigen-

schaften der Einzelbestandteile gemacht werden.

Die von Sadron für die Berechnung der Eigenschaften von Lösungen verschiedener Komponenten gegebenen Formeln lauten : für den Orientierungswinkel

$$\Psi = 90^{\circ} - \varphi = \sum_1^i d_i \cdot \sin 2\alpha_i$$

für $n_\gamma - n_\alpha$

$$\Theta = \sum_1^i d_i \cdot \cos 2\alpha_i$$

d_i = Doppelbrechung eines Bestandteiles } für einen bestimmten
α_i = Bestimmungswinkel $= \varphi - 45^{\circ}$ } Wert von G. η .
Ψ = Orientierungswinkel des Systems } "
Θ = Stärke der Doppelbrechung des Systems } "

Die untersuchten Beispiele zeigen im Grossen und Ganzen Uebereinstimmung mit der Theorie (s. Ch.Sadron und Mosimann[32]; Ch.Sadron, H.Mosimann und A.Bonot [40]).

e. Ergebnisse an Polystyrollösungen.

Die ersten ausführlichen Untersuchungen über Beziehungen zwischen Teilchenform und Grösse und den strömungsoptischen Eigenschaften wurden von R. Signer an polymerhomologen Polystyrolen gemacht.[41], [36], [42], [39], R.Signer und Ch.Sadron [43]. Die Ergebnisse lassen sich kurz wie folgt zusammenfassen:

1. Niedermolekulare Polystyrole zeigen einen konstanten Orientierungswinkel von - 45° unabhängig vom Gradienten und von der Konzentration. Höhermolekulare Polystyrole zeigen dagegen mit steigendem Molekulargewicht wachsende Orientierung. Die negative Doppelbrechung ist wahrscheinlich bedingt durch die senkrecht zur Teilchenachse angeordneten Benzolkerne.

2. Sehr lange Polystyrolmolekeln zeigen einen Anstieg von $n_\gamma - n_\alpha$ der stärker als proportional mit dem Gradienten verläuft.

Dies kann durch eine Streckung der langen Fäden erklärt werden.

3. Bei andern Polystyrolen zeigte sich ein diskontinuierlicher Anstieg sowohl des Orientierungswinkels wie der Stärke der Doppelbrechung. Dieser wird auf eine plötzliche Deformation zurückgeführt und zwar eine Streckung, hervorgerufen durch einen Wechsel in der gegenseitigen Lage der Phenylreste.

4. Moleküle von gleichem Molekulargewicht, aber verschiedenem Verzweigungsgrad weisen auch verschiedene strömungsoptische Eigenschaften auf. Die stärker verzweigten Teilchen geben die kleineren Werte sowohl für die Doppelbrechung wie für den Orientierungsgrad.

f. Ergebnisse an Acetylcellulose.

In der Diss. Fr.Opderbeck (Bonn 1938) wurden verschiedene Acetylcellulosen auf ihr strömungsoptisches Verhalten hin untersucht im Vergleich mit ihren ultrazentrifugalen Eigenschaften.

Es zeigte sich, dass je nach dem Ausgangsmaterial und den Herstellungsbedinungen Acetylcellulosen in den Doppelbrechungseigenschaften ein ganz verschiedenes Verhalten aufweisen. Neben normalen Kurven wurden auch ganz anormale gefunden. (S.Fig. 11).

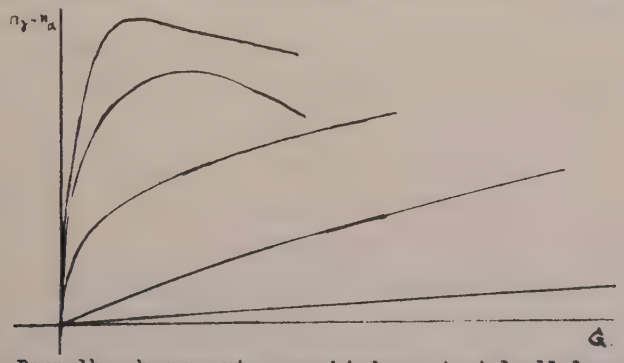

Fig.11. Doppelbrechungswerte verschiedener Acetylcellulosen in Funktion des Gradienten. (Nach Opderbeck). schematisch.

Eingehende Messungen kombiniert mit systematischen Fraktionierungen zeigten, dass diese Abweichungen durch das Vorhandensein von grobdispersen Anteilen bedingt sind. Diese konnten in gewissen Fraktionen angereichert werden. Ch. Sadron und H. Mosimann untersuchten an einer Mischung zweier solcher Fraktionen den Einfluss der Polydispersität auf die Strömungsdoppelbrechung um die Ursachen der gefundenen Abnormitäten auch mathematisch festzulegen.

g. Untersuchungen an Eiweisslösungen.

Eine eingehende Untersuchung der verschiedensten Eiweisse veröffentlichten G. Boehm und R. Signer [45].

1. Ein bedeutsames Ergebnis dieser Arbeit ist die Feststellung, dass sich die diversen Proteine ganz verschieden verhalten. Während es Lösungen gibt, die überhaupt keine Doppelbrechung aufweisen, z.B. hochviskose Albuminlösungen, gibt es andere, die konstante Orientierungswinkel von 90° aufweisen, z.B. Ovoglobulin. Andere wieder, wie Gelatinelösung, weisen sehr starke Schwankungen in den Effekten auf, die von den verschiedensten Bedingungen abhängig sind. (Alterungserscheinungen, Temperaturschwankungen, etc.).

2. Sowohl Ovoglobulin -, wie Polyacrylsäurelösungen zeigen keine p_H-Abhängigkeit der Effekte, also ist hier auch die Teilchenform vom p_H unabhängig.

3. Gewisse Lösungen, die Aggregate enthalten, wie alkalisierte Albuminlösungen zeigen ausser gewöhnlicher Strömungsdoppelbrechung eine reine Spannungsdoppelbrechung,. Diese kommt schon bei ganz geringer Scherkraft zum Vorschein und überlagert den Strömungsdoppelbrechungseffekt. Inkonstanz des Wertes der Doppelbrechung scheint für eine vorhandene Spannungsdoppelbrechung,

also " innere Struktur" einer Lösung charakteristisch zu sein.

Das Eiweisssystem des Caseins wurde vor allem im Hinblick auf die Beeinflussbarkeit durch Neutralsalz von H.Nitschmann [22] untersucht.Neuere Ergebnisse, welche durch strömungsoptische Untersuchungen an diesem Eiweisssystem gefunden wurden, sind in der Diss. H.Guggisberg [46] enthalten. Die Resultate lassen sich wie folgt zusammenstellen:

1. Casein besitzt anisodiametrische Teilchen, z.T. vpn beträchtlichem Molekulargewicht. Die Polydispersität der Lösungen, wie sie aus ultrazentrifugalen Messungen hervorgeht, wird durch das Verhalten bei der dynamooptischen Untersuchung bestätigt.

2. Es zeigt sich, dass eine bedeutende Abhängigkeit der Doppelbrechungswerte von der Neutralsalzkonzentration der Lösung auftritt. Die Tatsache, dass dieser Effekt nicht allein auf die Viskositätsänderung zurückgeführt werden kann, lässt vermuten, dass eine Aenderung der Teilchenform oder Grösse stattfindet.

Eingehendere Untersuchungen lassen den wahrscheinlichen Schluss ziehen, dass beim Casein durch Neutralsalzzusatz z.T. Aggregation, (NaCl, Na_2SO_4,) z.T. Degregation bzw. Dissoziation auftritt.

Ch. Sadron, H. Mösimann und A. Bonnot [40] untersuchten verschiedene Serumalbumin- und Globulinfraktionen auf ihre optische Anisotropie. Sie fanden sehr verschiedenes Verhalten. Gewisse Lösungen zeigten Polydispersitätseffekte; bei anderen fehlte jegliche Strömungsdoppelbrechung. Es zeigte sich, dass sich die Diffusionskonstanten von Albumin und Globulin verhalten wie 2:1. Dies bedeutet, gleiches Achsenverhältnis für beide Teilchen vorausgesetzt, dass das Volumen des Globulins doppelt so gross ist wie dasjenige des Albumins. Dies wurde früher schon

durch Messungen in der Ultrazentrifuge festgestellt.

Diese kurze Übersicht über die wichtigsten Ergebnisse der Strömungsdoppelbrechungsmessung in Bezug auf die Form und Grösse gelöster Teilchen von Makromolekülen und anderen Kolloiden zeigt zur Genüge, wie fruchtbar die Resultate sind, die auf diese Weise gewonnen werden können. Es erübrigt sich daher noch eine besondere Begründung zu formulieren, warum für die nachfolgenden Untersuchungen an verschiedenen kolloiden Systemen vor allem die Frage nach dem strömungsoptischen Verhalten von Bedeutung war.

Es bleibt nur noch zu bemerken, dass auch reine Flüssigkeiten einen Strömungsdoppelbrechungseffekt aufweisen können. Es sind verschiedene Arbeiten auch über derartige Untersuchungen publiziert worden. Eigene Messungen sind auch gemacht worden, doch soll,hier nicht darauf eingegangen werden.
Literatur: D. Vorländer und Mitarbeiter [47), 48), 49), 50)], Ch.Sadron [29), 33)], W. Buchheim und H.A.Stuart [38)].

UNTERSUCHUNGEN AN GELATINE.

Bau der Gelatine.

Trotzdem die Gelatine als technisches Produkt zu den häufigst untersuchten Eiweisssubstanzen gehört, ist bis heute über ihren Bau bedeutend weniger bekannt als es bei andern Proteinen der Fall ist. Dies ist hauptsächlich darauf zurückzuführen, dass es sich nicht um ein natives, mono- oder paucidisperses Eiweisssystem handelt. Durch die kräftigen chemischen Eingriffe bei der Herstellung entsteht im Gegenteil ein äusserst komplexes, polydisperses Material. Besonders mannigfaltig sind die Kolloidphänomene. Dabei treten als neue Komplikationen die Tendenz zur Aggregation und die Erscheinungen auf, die durch den heteropolaren Bau des Moleküls bedingt sind.

Durch Fraktionierung von Gelatine und systematische Untersuchungen ist es H. Mosimann (Diss. Bern 1937)[51] gelungen, einen wichtigen Beitrag zur Kenntnis über dieses Eiweiss zu liefern. Es soll hier kurz das Bild, wie es sich nach seinen Untersuchungen darstellt, zusammengefasst werden.

1. Gelatine ist wie die andern Eiweisse aus mehr oder weniger stark verzweigetn Polypetideketten aufgebaut.

2. Ihr Charakter ist heteropolar, und zwar liegen die Teilchen als Zwitterionen vor.

3. Sie zeigt das typische Verhalten einer hochmolekularen Substanz. Nach einer Bestimmung in der Ultrazentrifuge (K. Krishnamurti und The Svedberg [52], W.D. Lansing und E.O. Kraemer [53])

dürfte das Molekulargewicht der einzelnen Teilchen varieren zwischen 5000 und 100000. Nach einer Angabe von H. Mosimann beträgt das Molekulargewicht seiner niedersten Fraktion VI' in der Ultrazentrifuge 21000, dasjenige der höchstmolekularen 115000.

4. Es gibt Lösungsmittel, die Gelatine molekulardispers zu lösen gestatten: z.B. 4m Harnstofflösung, 1m Thioharnstoff, Wasser über 35°. Diese Lösungen verhalten sich viskosimetrisch in mancher Hinsicht wie diejenigen homöopolarer Makromoleküle. D.h. a. Ihre Viskosität zeigt keine Abhängigkeit von der mechanischen Behandlung.

b. Zeitliche Inkonstanz von η , sog. Alterungserscheinungen, treten nicht auf.

c. Der Temperatureinfluss auf die Viskosität entspricht etwa dem bei Polystyrollösungen beobachteten.

d. Die Viskositätsabhängigkeit vom p_H zeigt am isoelektrischen Punkt ein Minimum, im stärker basischen und sauren Gebiet dagegen je ein Maximum (Elektroviskoser Effekt).

e. Zunehmender Neutralsalzzusatz hebt diesen Effekt auf. Der Grenzwert der spezifischen Viskosität wird also gleich demjenigen isoelektrischer Lösungen.

5. In andern Lösungsmitteln ist Gelatine nur micellar gelöst (z.B. H_2O unter 30°). Jede Lösung besitzt ein Gleichgewicht zwischen aggregierten und dispersen Teilchen. Dieses ist sehr stark abhängig von allen äussern Einflüssen wie Temperatur, Konzentration, mechanische Behandlung, p_H , Neutralsalzzusatz etc. Dies drückt sich in den schon lange bekannten Viskositätsanomalien wie Alterungserscheinungen, Strukturviskosität u.a. aus.

Es muss von Interesse sein, die von Mosimann aus Viskositäts-

messungen gewonnenen Einblicke auch mit andern Methoden nachzuprüfen.

Eine Untersuchung der Fraktionen mit der Ultrazentrifuge wird von Mosimann gegenwärtig durchgeführt. Messungen des Maxwelleffektes werden im folgenden beschrieben.

Messungen an Handelsgelatine.

Zur Gewinnung einer vorläufigen Uebersicht über das strömungsoptische Verhalten von Gelatine, sowie zur Vorbereitung der Versuche mit den Fraktionen von H. Mosimann sollte vorerst gewöhnliche Handelsgelatine untersucht werden. Als Ausgangsmaterial diente ein Rest der von Mosimann für seine Fraktionierungen verwendeten Silbermarke von Merck, später die Sorte extra-fein. Für die Messungen wurde die Kunstharzapparatur verwendet (s. H.Nitschmann [22] S. 318), so dass ein Einfluss von Metall auf die Lösungen nicht zu befürchten war.

Ueber Strömungsdoppelbrechung von Gelatine finden wir eine Angabe bei G. Boehm und R. Signer [45]. Die Autoren teilen mit, dass Gelatine in wässrigen Lösungen ein kompliziertes Verhalten zeigt mit Alterungserscheinungen, Einflüssen der mechanischen Aktion usw. Die Stärke des Auslöschwinkels (zwischen 45° und 90°) deutet immerhin auf die Anwesenheit länglicher Teilchen hin.

Die Untersuchung in molekulardispergierenden Lösungsmitteln sollte das ganze Verhalten der Gelatine auch in dynamooptischer Hinsicht bedeutend vereinfachen.

A. Herstellung der Lösungen.

Die Handelsgelatine wurde in Streifen geschnitten und direkt

in die Messkolben eingewogen. Nach Zugabe der Hälfte des Lösungsmittels wurde der Kolben längere Zeit gerollt, bis die Lösung homogenes Aussehen hatte. Die fertig verdünnte Lösung (Auffüllen bis zur Marke) wurde durch eine Glasfilternutsche G_3 gepresst um eventuelle Verunreinigungen zu entfernen.

Wo keine nähern Angaben gemacht werden, betrug der Ansatz der Lösungen immer 2,5 gr lufttrockene Gelatine pro 100 cm^3 Lösung. Der H_2O Gehalt der Gelatine dürfte ca. 15% -20% ausmachen.

Da Mosimann nachgewiesen hatte, dass 4 m Harnstofflösung die Gelatine molekular dispergiert, wurde diese vorerst als Lösungsmittel verwendet.

B. Messungen.

Da die viskosimetrischen Eigenschaften der Gelatine bekannt sind, die Strömungsdoppelbrechungsmethode aber sozusagen Neuland betritt, wurden neben den dynamo-optischen Grössen jeweils die Viskositäten ebenfalls gemessen. Das verwendete Ostwald-Viskosimeter entsprach in den Dimensionen den von G.V.Schulz [54] gestellten Anforderungen.

$V = 0{,}687\ cm^3$, $r = 0{,}230$ mm , $l = 10$ cm.

Die Viskositäten wurden vor und nach der Strömungsmessung ermittelt, sodass eine eventuelle Veränderung der Lösung festzustellen wäre.

C. Resultate.

Die gewonnenen Ergebnisse sollen im Folgenden festgehalten und diskutiert werden.

a. Gelatine zeigt Doppelbrechungseigenschaften in 4m Harnstofflösung.

Fig. 12 zeigt Auslöschwinkel und Stärke der Doppelbrechung von Gelatinelösung in zwei verschiedenen Konzentrationen (2,5 gr pro 100 ccm und 1,25 gr pro 100 ccm).

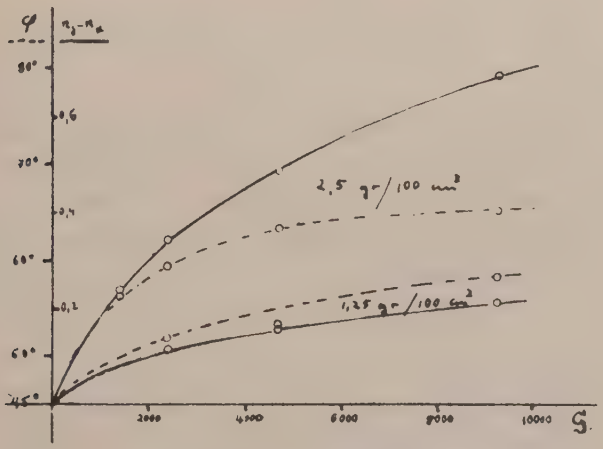

Fig. 12. Auslöschwinkel und Stärke der Doppelbrechung von verschieden konzentrierten Gelatinelösungen in 4m Harnstoff.

Die relativen Viskositäten bezogen auf das Lösungsmittel waren $\eta_{rel} = 3,21$ für die konzentriertere und 1,95 für die verdünntere Lösung. Die Doppelbrechung der letzteren war schon recht gering und die Fehlergrenze der Bestimmung daher ziemlich gross. Durch das Strömen wurde die Viskosität der Lösung nicht messbar verändert. Kleine Schwankungen innerhalb der Fehlergrenze in den Durchflusszeiten vor und nach der Messung liessen eher

auf einen Verdunstungseffekt schliessen, ja nicht aber auf mechanische Desaggregation.

b. Die Strömungsdoppelbrechung von Gelatinelösungen verändert sich mit der Zeit.

Eine Neumessung der verdünnteren Lösung nach einigen Tagen zeigte, dass die Resultate nicht reproduzierbar waren; sowohl die Viskosität wie die optischen Grössen hatten sich verändert.

Der Zweck der folgenden Untersuchungen war, die Ursache dieser Inkonstanz festzustellen. Zwei parallel angesetzte Lösungen wurden während längerer Zeit auf die Variation der Viskosität und des strömungsoptischen Verhaltens hin untersucht.

Die Figuren 13 u. 14 zeigen für beide Lösungen ein eindeutiges Absinken von Viskosität und $n_\gamma - n_\alpha$ bis zu einem Grenzwert. Von Bedeutung ist die Feststellung der zeitlichen Veränderlichkeit beider Gelatinelösungen im gleichen Sinne.

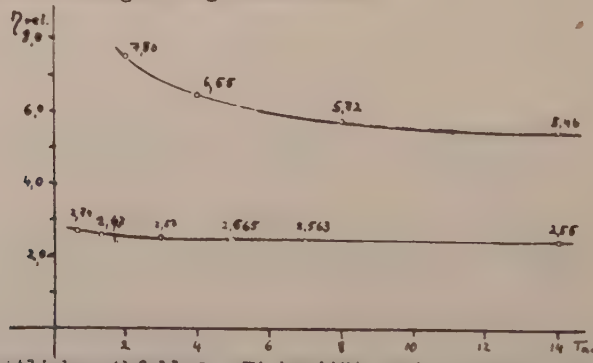

Fig.13. Zeitlicher Abfall der Viskosität zweier parallel angesetzter Gelatinelösungen.

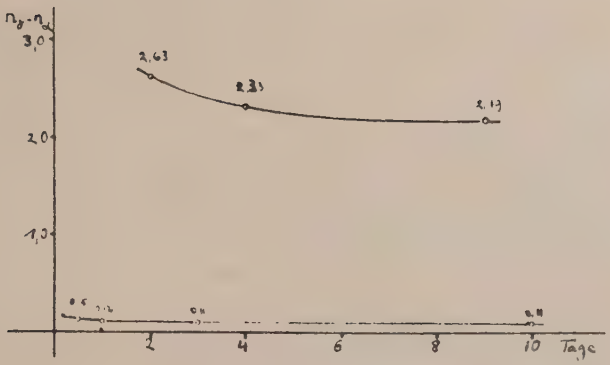

Fig.14. Zeitlicher Abfall von $n_\gamma - n_\alpha$ zweier parallel angesetzter Gelatinelösungen.

Da Mosimann bei seinen Viskositätsuntersuchungen keine derartigen Beobachtungen machte, muss der Unterschied darauf zurückzuführen sein, dass 1. die hier verwendete Gelatine nicht abgebaut und fraktioniert war, 2. dass die Konzentrationen bedeutend höher waren als die von Mosimann angewandten.

Sowohl die Anwesenheit längerer, unabgebauter Partikel, wie die Erhöhung der Konzentration müssen die Aufspaltung der Aggregate bis zum molekulardispersen Zustand erschweren. Es ist also zu vermuten, dass die verwendeten Lösungen anfänglich diesen Zustand noch nicht erreicht haben. Die zeitliche Abnahme der Viskosität und der Strömungsdoppelbrechung deuten darauf hin, dass entweder ein Gleichgewicht oder die vollkommene Dispersion angestrebt wird. Dieser Vorgang ist der Alterung, worunter langsame Aggregation höher dispergierter Teilchen verstanden wird, gerade entgegengesetzt, könnte also als " negative Alterung" angesprochen werden.

Andererseits ist bekannt, dass Harnstoff / Wasser-gemische

beim Erwärmen NH_3 abgeben, also eine gewisse Zersetzung erleiden. Es ist nicht unbegründet anzunehmen, dass dieser Zerfall bei gewöhnlicher Temperatur auch vonstatten geht, nur in entsprechend langsamerem Tempo. Die Anwesenheit von Gelatine könnte zu einer Beschleunigung dieses Vorganges führen, wobei die Veränderung des Lösungsmittels rückwirkend die Eigenschaften der Gelatineteilchen beeinflussen müsste.

c. Einfluss des Lösungsmittels.

Es wurden zuerst Lösungen von Gelatine in 4m Harnstoff und 1m Thioharnstoff verglichen. Wie aus dem Vorhergehenden Versuch hervorgeht (Fig. 13,14), zeigen zwei genau gleich hergestellte Lösungen wohl paralleles Verhalten, nicht aber quantitativ gleiche Effekte. Es beruht dies, wie später noch ausführlich gezeigt wird, auf Unterschiede im Ausgangsmaterial, welches von Blatt zu Blatt verschiedene Eigenschaften aufweisen kann. Um mit identischem Material zu operieren, wurden verschiedene Gelatineblätter in kleine Stücke geschnitten (ca 700 Stück pro Blatt, 260 - 300 pro 1 gr). Nach guter Durchmischung wurde das Material als homogen und für vergleichende Messungen geeignet angenommen.

Ein Unterschied im Verhalten gleich konzentrierter Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln ist für den Fall zu erwarten, dass die Dispergierung keine vollkommene ist und von der Art des Lösungsmittels abhängt. Die folgenden Figuren 15, 16 zeigen denn auch den Unterschied im optischen Verhalten der Harnstoff-und Thioharnstofflösungen.

Sowohl die Orientierung, wie die Stärke der Doppelbrechung, sind in der 1m Thioharnstofflösung bedeutend stärker, was darauf schliessen lässt, dass diese Lösung die grösseren Partikel enthält.

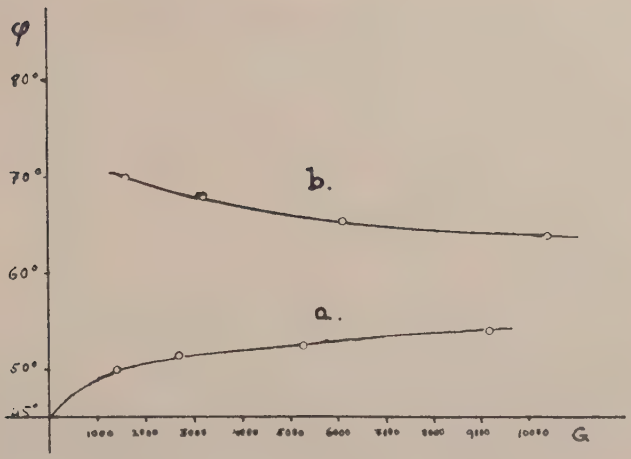

Fig. 15. Orientierungswinkel des gleichen Ansatzes von Gelatine a. in 4m Harnstoff-, b. in 1m Thioharnstofflösung.

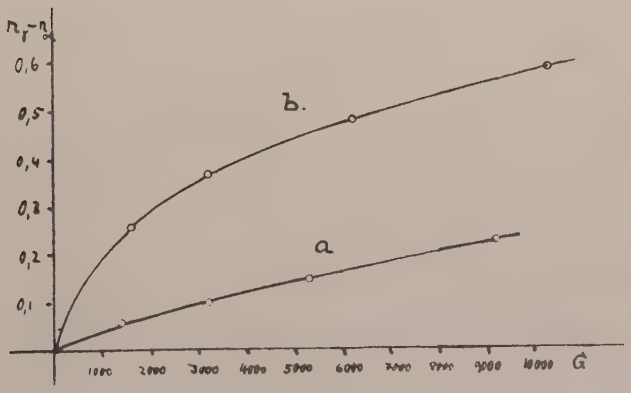

Fig. 16. Stärke der Doppelbrechung in Funktion von G , für den gleichen Ansatz von Gelatine a. in 4m Harnstoff'- , b. in 1m Thioharnstofflösung.

Das besondere Verhalten des Orientierungswinkels (abnehmendes φ bei steigendem G) könnte auf starke Polydispersität der Lösung hinweisen mit einigen voluminösen oder besonders langgestreckten Teilchen. Für diese Auffassung spricht die Tatsache, dass die Lösungsgeschwindigkeit in der Thioharnstofflösung geringer war, die Trübung der filtrierten Lösung aber stärker als in der Harnstofflösung.

Der Unterschied in den Viskositäten (η_{spez} = 2,18 in Harnstoff, 1,59 in Thioharnstoff) lässt dagegen keinen sichern Schluss zu. Schon Mosimann hat nämlich gefunden, dass die Werte für η_{sp} bei gleichen Konzentrationen in 4m Harnstofflösung und 1m Thioharnstofflösung verschieden sind. Das Verhältnis 1,7:1 war bei allen Fraktionen dasselbe. Worauf dieser Unterschied zurückzuführen sei, war nicht festzustellen; dagegen wies Mosimann nach, dass er nicht vom p_H der Lösung abhängt. Die hier gefundenen Werte zeigen ein Verhältnis von 1,4 : 1. Wir dürfen aber nur für den Fall, dass ein Konzentrationseinfluss ausgeschlossen wäre den Schluss ziehen, dass bei unserem Versuch die Teilchen in der Thioharnstofflösung relativ grösser geworden seien und dadurch die spezifische Viskosität dieser Lösung im Verhältnis 1 : $\frac{1,7}{1,4}$ = 1 : 1,2 heraufgesetzt haben.

Wir können aber noch einen weitern Beweis anführen, dass 1m Thioharnstofflösung ein ungenügendes Dispergierungsmittel für so hoch konzentrierte Gelatine ist. Teilt man nämlich eine angesetzte Lösung in zwei Teile und untersucht den einen direkt, den andern nach Sättigung der Lösung mit festem Thioharnstoff, so zeigt die gesättigte Lösung die deutlichen Anzeichen einer stärkeren Dispersion (s. Fig. 17).

Der Vergleich beider Lösungen darf ohne weiteres geschehen,

beträgt doch die Volumenzunahme höchstens 4% bei Sättigung mit Thioharnstoff. Auch die Dichteerhöhung der Lösung ist eine minimale, da gesättigte Thioharnstofflösung ca 1,5 molar ist.

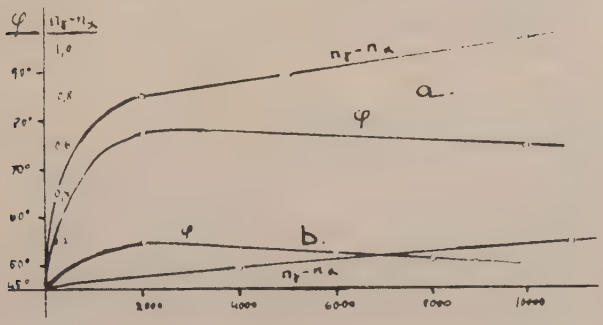

Fig. 17. Vergleich gleich konzentrierter Gelatinelösungen in a) 1m Thioharnstoff und b) gesättigter Thioharnstofflösung.

In einer eingehenden Arbeit haben I.R.Katz und I.F.Wienhoven[55] den solvatisierenden Einfluss verschiedener Substanzen auf Gelatine untersucht. Als Kriterium diente ihnen dabei der Quotient aus dem Drehwert bei 15° und bei 35° $\alpha_D^{15^\circ} / \alpha_D^{35^\circ}$. Der Quotient 1,0 würde auf 100%ige Solvatation deuten. Aus ihren Angaben geht hervor, dass n-NaCNS das beste Verflüssigungsmittel für Gelatine ist ($\alpha_D^{15^\circ}/\alpha_D^{35^\circ}$ = 1,02 ; 1 m Thioharnstoff = 1,25, 4m Harnstoff = 1,18). Eine Lösung von Gelatine zeigte aber auch in diesem Lösungsmittel eine Veränderung von η_{sp} mit der Zeit; die Doppelbrechungseigenschaften entsprachen ungefähr denjenigen in 4m Harnstoff.

Ganz anders als in den drei erwähnten Lösungsmitteln verhielt sich Gelatine in $ZnCl_2$-Lösung (75 gr/ 100 ccm H_2O). Sowohl die Viskosität wie $n_\gamma - n_\alpha$ zeigen ein dauerndes Absinken, während

der Orientierungswinkel schon bei der ersten Messung nicht stark von 45° abwich. Fig. 18 gibt die entsprechenden Messungen wieder.

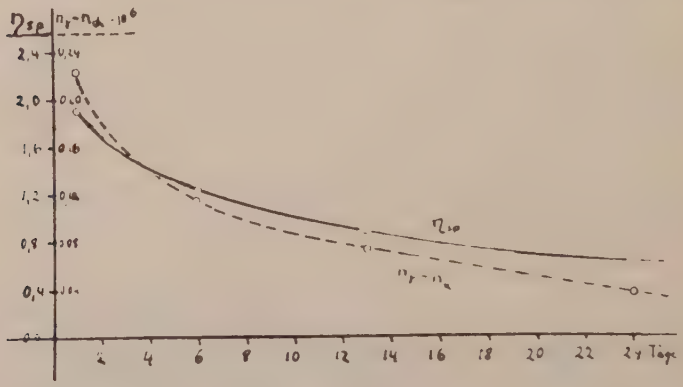

Fig.18. Abfall von η_{sp} und $n_\gamma - n_\alpha$ in $ZnCl_2$-lösung.

Wir haben es hier mit einem dauernden Abbau zu tun. Schon die H'Ionenkonzentration der Lösung $p_H = 3$ deutet auf einen Angriff des Lösungsmittels auf die Peptidbindungen hin.

Aus dem total verschiedenen Verhalten der Gelatine in $ZnCl_2$ im Vergleich zu Harnstoff- und Thioharnstofflösungen kann der Schluss gezogen werden, dass die Erscheinungen in den letztgenannten Lösungsmitteln nicht auf hydrolytischen Abbau, sondern auf Desaggregation zurückzuführen sind.

Immerhin seien noch einige Bemerkungen über die Stabilität der Gelatine/ Harnstofflösungen gemacht.

1. Innerhalb eines Monats zeigt der Gehalt an Trockenrückstand einer Harnstofflösung ohne Gelatine keine messbare Aenderung.

2. Das p_H der 4 molaren Harnstofflösung wariert im Verlauf eines Monats von p_H 6 bis 6,5 nach p_H 7 (Universalindikatorpapier).

Während der ersten 5 Tage, in denen der Abfall der Viskosität am grössten war, änderte sich das p_H der Gelatine/Harnstoff-lösung nicht und blieb konstant bei p_H 5,2, (gemessen mit Lyphanpapier).

Diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass eine Veränderung des Lösungsmittels, die über Monate hin vielleicht bemerkbar wird, wenigstens in den ersten 8 Tagen keinen Einfluss auf den Viskositätsabfall der Lösung haben kann.

Von den angewendeten Lösungsmitteln ist also keines imstande, Gelatine in einer Lösung von 2,5 gr/100 ccm spontan molekular zu dispergieren. Bestenfalls dürfte dieser Zustand nach 8-14 Tagen erreicht sein, wenn der in Fig.13 und 14 festgestellte Gleichgewichtszustand tatsächlich auf vollkommene Desaggregation zurückzuführen ist.

d. Einfluss der Temperatur.

Ein weiterer Einblick in den Teilchenbestand der Gelatinelösungen musste aus dem Verhalten bei verschiedenen Temperaturen gewonnen werden können. Teile ein- und derselben Lösung wurden diesbezüglich untersucht und die auftretenden Veränderungen viskosimetrisch verfolgt.

Ein erster Teil wurde bei 20° in den Thermostaten gestellt und sich selbst überlassen. Er verhielt sich analog wie die anderen Gelatine/Harnstofflösungen. Die η_{sp}-Werte strebten nach einem anfänglich stärkeren Abfall langsam einem Grenzwert zu. (Fig.19).

Teil 2 wurde während 5 Minuten auf 50° erwärmt, darauf die Viskosität bei 20° gemessen. Sie war plötzlich um einen ziemlich grossen Betrag gesunken. Liess man die Lösung weiter im Termostaten bei 20° stehen, so blieb die Viskosität konstant. Neuer-

liches Erhitzen auf 50° änderte diesen konstanten Wert ebensowenig wie das Einstellen in den Eisschrank während 20 Stunden.

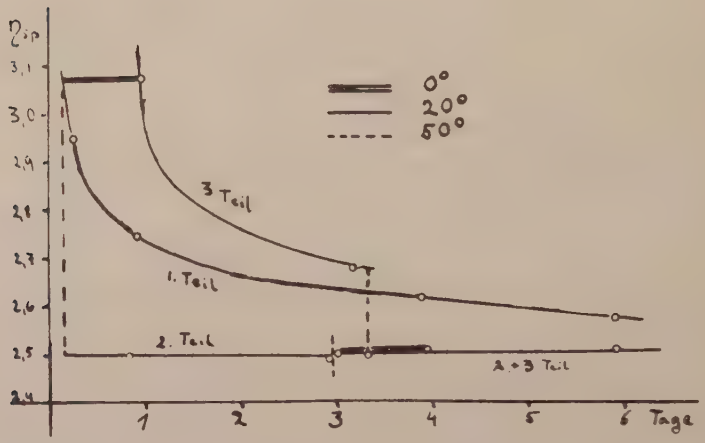

Fig.19. Viscositätsabfall einer Gelatinelösung unter verschiedenen Temperaturbedingungen.

Der dritte Teil wurde direkt nach der Herstellung in den Eisschrank gestellt. Nach 20 Stunden hatte sich die Anfangs - viskosität nicht merklich verändert. Aufbewahrung bei 20° hatte dieselbe Abnahme der Viskosität zur Folge wie bei Teil 1. Beim spätern Erhitzen auf 50° dagegen war das Verhalten analog dem des zweiten Teiles. Der erreichte Viskositätswert zeigte vollkommene Uebereinstimmung mit dem oben gefundenen, sodass selbst eine Wiedervereinigung beider Lösungen keine Aenderung herbeiführte.

Dieser konstante Endwert stimmt aber auch mit der vom ersten

Teil der Lösung angestrebten Grenzviskosität überein. Diese kennzeichnet also einen stabilen Zustand für die ursprüngliche Lösung.

Aus diesem Ergebnis kann der Schluss gezogen werden, dass unsere Lösung nach dem Erhitzen auf 50° in molekulardispersem Zustand vorliegt und zwar auf Grund folgender Ueberlegung:

Aggregationsgleichgewichte sind, wie schon früher ausgeführt wurde, sehr stark von der Temperatur abhängig. Das Verhalten von Teil 2, dessen einmal erreichter Zustand auch bei weiterem Varieren der Temperatur unverändert blieb, zeigt deutlich, dass der vorliegende Endzustand von der Temperatur unabhängig ist. Dies kann aber nur bei Molekulardispersität der Fall sein.

Damit kann als erwiesen gelten, dass auch bei Gelatinelösungen aus unabgebautem Material und in höheren Konzentrationen vollkommene Desaggregation zu erreichen ist. Infolge der langsam fortschreitenden Dispersion wird dieser Zustand bei Zimmertemperatur nicht spontan oder nach wenigen Stunden, sondern erst nach mehreren Tagen erreicht. Erhöhte Temperatur dagegen führt viel schneller zum Ziel.

e. Die Eigenschaften der Handelsgelatine wechseln von Blatt zu Blatt.

Sowohl bei der Silbergelatine wie bei der Sorte "extrafein" sind die Eigenschaften wie Löslichkeit, Viskosität, optisches Verhalten von Blatt zu Blatt verschieden, wie weiter oben schon angedeutet wurde.*)

*) Eventuell ist sogar von einem Blattteil zum andern ein Unterschied vorhanden. Vor allem könnten die Randpartieen vom Innern verschieden sein.

Vergleichende Messungen an Lösungen, welche auf gleiche Weise hergestellt wurden, bestätigen obige Feststellung. Die Lösungen wurden auf 50° erwärmt oder bis zur Konstanz der Effekte stehen gelassen, waren also unserer Auffassung nach monodispers. Die Resultate sind in Tabelle 4 vereinigt. Angegeben werden die Bezeichnung der Lösung, die spezifische Viskosität a) kurz nach der Auflösung, b) im stabilen Zustand, $n_\gamma - n_\alpha$ für G = 6000 und $\frac{n_\gamma - n_\alpha}{\eta_{rel}}$ ebenfalls für die monodisperse Lösung.

Tabelle 4. Verschiedenheit der Eigenschaften von Gelatine/Harnstofflösungen gleicher Konzentration in vollkommen dispergiertem Zustand.

Lösung		η_{sp} instabil	η_{sp} stabil	$n_\gamma - n_\alpha$ (G = 6000)	$\frac{n_\gamma - n_\alpha\ (G=6000)}{\eta_{rel}}$
Silbermarke	I	6,56	4,44	2,19 .10^{-6}	0,404 .10^{-6}
	II	1,74	1,55	0,11 . "	0,0435. "
„Extrafein"	III	5,24	2,15	0,135. "	0,0428. "
	IV	3,45	2,09	0,107. "	0,0347. "
	V	3,42	2,10	0,114. "	0,0368.,"
	VI	3,34	3,20	0,173. "	0,0412. "
	VII	2,95	2,50	0,129. "	0,0375. "

Wie die Zahlenreihen zeigen, sind die Effekte der einzelnen Lösungen ganz verschieden. Es lassen sich aber auch keine allgemeinen Parallelen zwischen viskosimetrischem und optischem Verhalten ziehen. Nur bei weit auseinanderliegenden Werten scheint die höher viskose auch die stärker doppelbrechende Lösung zu sein.

Die in Fig. 20 gegen $G.\eta_{rel}$ aufgetragenen Orientierungskurven obiger Lösungen sind ebenfalls sehr verschieden. Sie lassen weder zu den Viskositätswerten noch zu den Doppelbrechungen direkte Zusammenhänge auffinden.

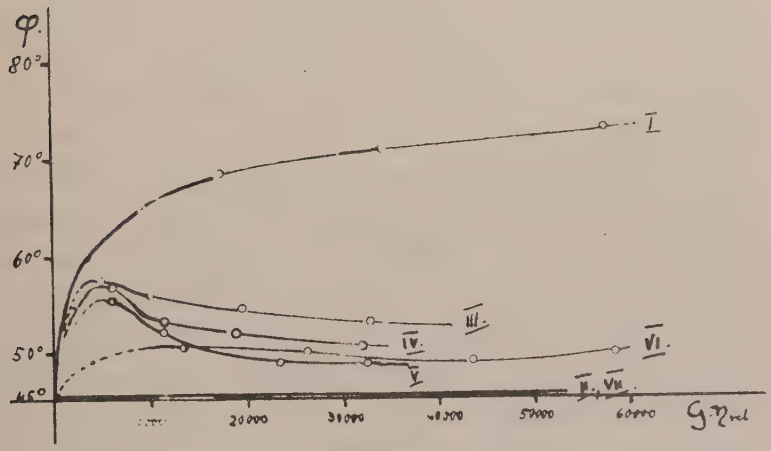

Fig. 20. Orientierungskurven der in Tab. 4 aufgeführten Lösungen.

D. Diskussion der Ergebnisse.

Alle im Verlauf diser Untersuchungen aufgetretenen Anomalien und Komplikationen lassen sich auf zwei voneinander unabhängige Grundphänomene zurückführen: Die Inhomogenität der vollkommen dispersen Lösung und das Auftreten von Aggregation. Im Folgenden soll versucht werden aus den gewonnenen Erfahrungen in das Wesen diser Erscheinungen einzudringen.

a. Inhomogenität.

Zu ihrer Erklärung kann folgendes diskutiert werden:

1. Der Wassergehalt in den einzelnen Gelatineblättern könnte verschieden sein, was in Konzentrationsunterschieden bemerkbar würde. Falls das abweichende Verhalten zweier Lösungen nur auf verschiedene Konzentration zurückzuführen wäre, müssten die einzelnen Eigenschaften gewisse Parallelitäten aufweisen. Im besodern müsste die Grösse $\frac{n_\gamma - n_\alpha}{\eta_{rel}}$ eine einfache Funktion von η_{rel} sein. Dies ist aber nicht der Fall.

Vor allem ist es nicht möglich, die Unterschiede in den Orientierungskurven (Fig.20) auf reine Konzentrationseffekte zurückzuführen. Sie weisen im Gegenteil deutlich auf verschiedenartigen Teilchenbestand der Lösung, so dass dort die weitere Erklärung für die auftretende Inhomogenität gesucht werden muss.

2. Im Teilchenbestand einer Gelatinelösung sind prinzipiell folgende Komplikationen möglich:

a. Es kann gewöhnliche Polydispersität vorliegen, wie wir sie in Polystyrol- oder Cellulosederivatlösungen antreffen. Die einzelnen Teilchen unterscheiden sich nur im Polymerisationsgrad voneinander.

b. Ausser diesem makromolekularen Material können auch Teilchen von weit grösseren Dimensionen vorhanden sein. Darauf lässt vor allem die häufig angetroffene Trübung schliessen. Diese Partikel dürften Ueberreste aus unabgebauter Ausgangssubstanz, dreidimensionale Kollagenteilchen sein.

c. Der Bautyp der einzelnen Teilchen kann ein verschiedener sein. Von sphärischen Teilchen bis zu vollkommen gestreckten Fadenmolekülen sind alle Zwischenstufen möglich. Sowohl geometrisch

einfache Formen, wie stark verzweigte Gebilde sind denkbar, natürlich auch alle möglichen Mischungen.

d. Es darf nicht ausser Acht gelassen werden, dass nicht nur die äussere Form, sondern auch die chemische Zusammensetzung (Art, Anzahl und Verknüpfung der Aminosäuren) wechseln kann. Dies spielt bei der Viskosität und der Orientierung keine Rolle, kann aber auf die optische Anisodiametrie der Teilchen und dadurch auf $n_\gamma - n_\alpha$ von Einfluss sein.

E.B.Sanigar, L.Krejci und E.O.Kraemer [56] haben 4 verschiedene Gelatinesorten in der Ultrazentrifuge untersucht. Gemessen wurde in wässriger Lösung bei 34 - 35°, so dass Molekulardispersität angenommen werden kann. Die Konzentrationen waren 2% und 0,4%. Uebereinstimmend erwiesen sich alle Lösungen als stark polydispers. Ueber Teilchen anderer Grössenordnung, welche bei ultrazentrifugalen Messungen sichtbar werden müssten, wird nichts berichtet. Es lag also gewöhnliche Polydispersität nach a) vor. Im Einzelnen variierten sowohl Viskositäts- wie Sedimentationseffekte von einer Lösung zur andern, zeigten aber einen parallelen Gang. Aus den Viskositätsmessungen konnte ziemlich sicher auf nicht kugelige Teilchen geschlossen werden. Näheres über die Teilchenform war aber nicht auszusagen. Aus den eigenen Untersuchungen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

α. Der Teilchenbestand der einzelnen Lösungen ist total verschieden, wie oben schon festgehalten wurde.

β. Lösungen von nur kugeligen Teilchen sind ausgeschlossen, da sonst keine Doppelbrechungseigenschaften auftreten könnten.

γ. Die Werte von $n_\gamma - n_\alpha$ sind im allegemeinen sehr gering. Dies deutet auf relativ kleines Achsenverhältnis der Teilchen. Besonders die Partikel der Lösungen II und VII sind der Diffusion

stark unterworfen, da deren Orientierungswinkel kaum von 45° abweicht (Polydispersität entsprechend a),).

δ. Die andern Lösungen zeigen Orientierungskurven, die auf ausgeprägte Polydispersität hinweisen; d.h. es müssen Teilchen von bedeutender Masse in geringer Anzahl neben zahlreichen kleineren vorhanden sein (Polydispersität entsprechend a) und b),).

ε. Eine Ausnahme bildet Lösung I, deren Viskosität und Orientierungswinkel, vor allem aber die Doppelbrechung viel grössere Werte aufweisen. Der Orientierungswinkel entspricht dem von recht hoch polymeren Polystyrol- oder Nitrocelluloselösungen (Molekulargewicht über 100000, a/b $\gtrsim$ 100).

Präzisere Angaben über die Form der Teilchen können hier nicht gemacht werden; dazu wäre vorab eine genaue Kenntnis des Molekulargewichts notwendig.

b. Aggregation.

Um Näheres über die Aggregation aussagen zu können, müssen vereinfachende Annahmen gemacht werden. Für die Gelatineteilchen wird Stäbchenform angenommen, Scheibchen und verzweigte Formen sollen ausgeschlossen sein. Die Aggregate sollen geordnete Gebilde darstellen. In diesem Fall können wir zwei Haupttypen von Aggregation unterscheiden:

1. Kettenaggregation (Fig.21a).

2. Parallellagerung zu Bündeln (Fig. 21b).

Natürlich können auch alle möglichen Zwischenformen vorkommen (Fig. 21c).

Zur Diskussion der erhaltenen Resultate ist es erwünscht sich zu vergegenwärtigen, welche Schlüsse über die Aggregationsform aus Viskosität und Strömungsdoppelbrechung gezogen werden können.

Viskosität:

Wenn bei gleichbleibender Dicke die Länge der Fadenmoleküle zunimmt, so steigt die Viskosität entsprechend der Formel $\frac{\eta sp}{c} =, v_{sp} . \Lambda$. Nach Staudinger ist Λ proportional dem Molekulargewicht; nach Burgers ist der Anstieg der Viskosität etwas stärker als linear zum Achsenverhältnis.

Wichtig ist, dass bei gegebener Konzentration die Viskosität nicht abhängig ist von der Masse des Einzelteilchens, sondern nur vom Verhältnis von Volumen zu Masse. Steigende spezifische Viskosität bedeutet steigendes Achsenverhältnis und umgekehrt, wenn die Masse gleich bleibt.

Strömungsdoppelbrechung:

Der Orientierungswinkel ist ausser von der Viskosität der Lösung abhängig vom Volumen und vom Achsenverhältnis der gelösten Teilchen. Steigende Orientierung bei gleichbleibenden Verhältnissen kann daher zwei verschiedene Ursachen haben: Grösseres Teilchenvolumen oder stärkere Anisodiametrie. Dieselbe Abhängigkeit gilt grundsätzlich auch für die Stärke der Doppelbrechung; doch können, da die optischen Eigenschaften, die bei Aggregaten anders sein werden als bei Einzelteilchen, bei diesen Messungen Komplikationen auftreten.

Auf unsere beiden Aggregationstypen angewandt bedeutet dies folgendes: 1. Kettenaggregation wird immer steigende Viskosität, sowie stärkere Orientierung und Doppelbrechung zur Folge haben. Ein typisches Beispiel für diesen Fall werden wir bei den Teilchen des Tabakmosaikvirus antreffen, ebenso beim Na-thymonucleinat.

2. Parallelaggregation führt immer zu sinkender Viskosität. Dagegen können die dynamo-optischen Grössen sowohl ansteigen wie absinken, je nachdem ob der Einfluss des grösseren Volumens

oder derjenige des kleineren Achsenverhältnisses überwiegt.

Die Untersuchung von Caseinlösungen, wie sie H. Nitschmann[22] beschreibt, und wie sie von H. Guggisberg [46] weiter geführt wurden, lassen die Zuordnung zu diesem Typus oder einer ihm nahestehenden Zwischenform zu.

3. Von den Zwischenstufen sei der Spezialfall erwähnt, wo das Achsenverhältnis bei der Aggregation nicht geändert wird. Hier muss gleichbleibende Viskosität mit steigender Orientierung und Doppelbrechung verbunden sein.

Wenn wir die Tatsache im Auge behalten, dass Aggregation bei sinkender Temperatur, Desaggregation dagegen bei steigender Auftritt, musse es uns gelingen den Aggregationstyp in jedem Fall festzuhalten.

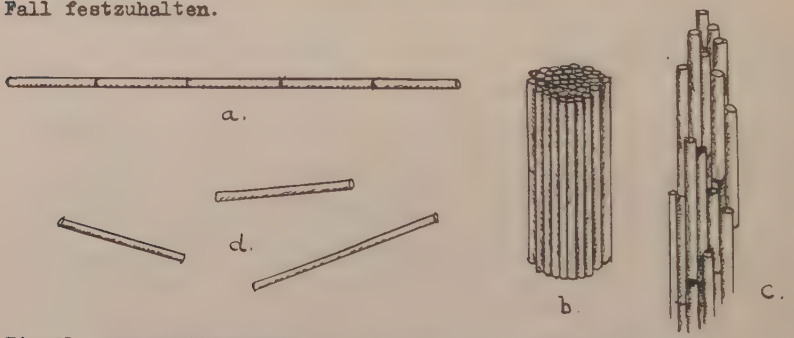

Fig.21. Aggregationstypen.
a) Kettenaggregation b) Parallelgelagertes Bündel
c) Zwischenstufe d) Einzelteilchen.

Unsere Gelatinelösungen zeigten bei der Desaggregation sinkende Viskositäts- und Doppelbrechungseffekte, also steigende bei Aggregation. Dies lässt den Schluss zu, dass sie vor allem in der Längsrichtung aggregieren. Dabei ist natürlich nicht jedes Dickenwachstum ausgeschlossen, da es sich auch um eine der reinen Kettenaggregation naheliegende Zwischenstufe handeln kann.

Untersuchungen an fraktionierter Gelatine.

A. Allgemeines.

Die Komplikationen, welche bei der Untersuchung gewöhnlicher Handelsgelatine festzustellen waren, mussten zum grossen Teil verschwinden, wenn mit fraktioniertem Material gearbeitet werden konnte. H.Mosimann hat Handelsgelatine in wässriger Lösung erhitzt, und bis zu konstanter Viskosität abgebaut. Dieses Material wurde durch fraktionierte Fällung mit Alkohol in verschiedene Fraktionen geteilt, welche in erster Annäherung als monomolekulare Substanzen aufgefasst werden können.

Tabelle 5 gibt die η_{sp}/c -Werte der von mir untersuchten Fraktionen (II_A , $I_{B\alpha}$, und III_C), sowie zum Vergleich diejenigen der Fraktionen (HF , IV_A und VI') welche von Mosimann bestimmt wurden.

Tabelle 5. Viskositätswerte von Gelatinefraktionen.

Fraktion	$\lim {}_{sp}/c_{Gm}$
II_A	0,32
$I_{B\alpha}$	0,28
III_C	0,185
HF	0,79
IV_A	0,25
VI'	0,20

Grundmolekül Gm = 112.

Seit Erscheinen seiner Dissertation hat H. Mosimann*) die Fraktionen HF und VI' mit der Ultrazentrifuge untersucht (Unveröffentlichte Resultate) und ihre Molekulargewichte bestimmt. Aus Diffusions- und Sedimentationskonstante, wie mit der Methode des Sedimentationsgleichgewichts, wurden die gleichen Werte erhalten und zwar für Fraktion HF 115000, für VI' 21000 . Aus diesen Grössen und den η_{sp}/c- Werten lässt sich auch für die von mir untersuchten Fraktionen das Molekulargewicht abschätzen:

II_A = 37000, I_B = 31000, III_C = 19000.

Das partielle spezifische Volumen ist von H. Scholten*) (unveröffentlicht) für verschiedene Fraktionen zu 0,728 ± 0,02 gefunden worden.

Nach der Formel von J.M.Burgers ($\eta_{sp}/c = v_{sp} \cdot \Lambda$) lässt sich auch das Achsenverhältnis der Teilchen berechnen.

II_A = 40 I_B = 36 III_C = 29.

B. Strömungsdoppelbrechungsmessungen.

Vor der optischen Messung wurden alle Produkte mit Ligroin extrahiert um Paraffin, welches vom Trocknungsprozess her die Fraktionen verunreinigte, zu entfernen. Die Lösungen der Fraktionen in 4m-Harnstoff waren farblos bis dunkelgelb.

Fraktion II_A : Die Lösung war trübe und konnte nicht mehr untersucht werden.

Fraktionen I_B und III_C : In verdünnten Lösungen (1 - 2 gr pro 100 ccm) waren die dynamo-optischen Erscheinungen so gering, dass keine Messung der Effekte möglich war.

---

*) An dieser Stelle sei Herrn Dr.H. Mosimann, sowie Herrn H.Scholten für die Ueberlassung ihrer Resultate bestens gedankt.

Diese Erscheinung stimmt mit den im Verhältnis zum Molekulargewicht relativ kleinen Viskositätswerten überein. Das oben gefundene geringe Achsenverhältnis wird also durch die optischen Messungen bestätigt. Von eigentlichen Fadenmolekülen kann daher bei der Gelatine nicht gesprochen werden, besonders weil das Achsenverhältnis a/b, welches nach der Burger'schen Formel errechnet wird, eher zu gross sein dürfte. Dies geht aus den Messungen an Cellulosederivaten hervor.

In höheren Konzentrationen wurden einige merkwürdige Beobachtungen gemacht, die vorläufig nicht gedeutet werden können und z.T. eventuell auf Messfehler zurückzuführen sind.

1. Die Werte von η_{sp}/c steigen in Abhängigkeit von c entgegen der Theorie und den bisherigen Messungen (H.Staudinger [15] S. 171 etc., A. Dubry [19]) bis zu sehr hohen Konzentrationen (15 gr / 100 ccm) linear an, wie Fig. 22 zeigt.

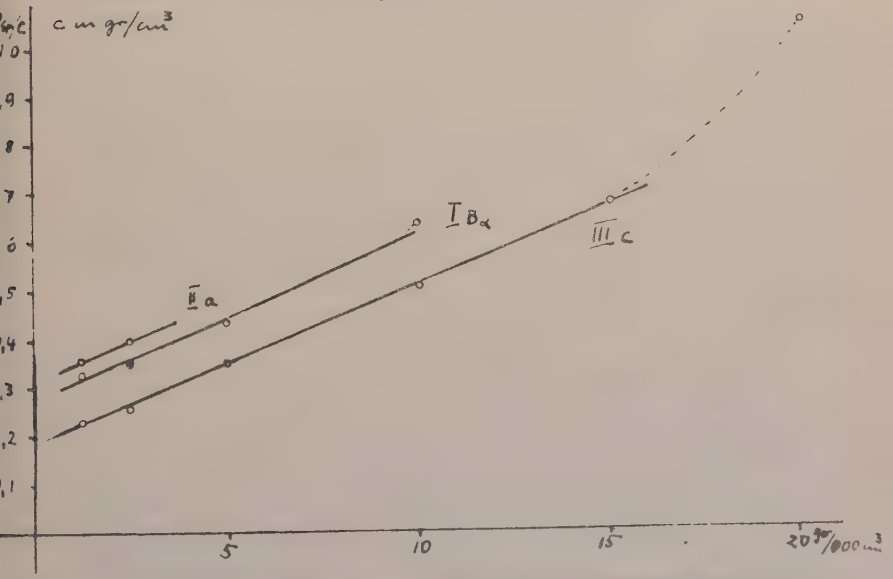

Fig. 22. Abhängigkeit von η_{sp}/c einiger Gelatinefraktionen von c .

2. Die Orientierungskurve ist sehr stark von der Konzentration abhängig und kann oft bei einer neuen Messung nicht reproduziert werden. Es ist sogar vorgekommen, dass sie während einer Messung in ganz andere Lagen übersprang. Auffallend vor allem ist, dass φ-Werte zwischen 0° und 45° auftraten, was jeder Theorie widerspricht.

3. Die Stärke der Doppelbrechung ausgedrückt als $\frac{n_\gamma - n_\alpha}{\rho_{rel}}$ variert kaum, weder mit dem Molekulargewicht noch mit der Konzentration.

Wenn aus diesen Messungen an Gelatine und Gelatinefraktionen keine festen Angaben über die Form der gelösten Teilchen gemacht werden konnten, so zeigen gerade die Komplikationen, welche bei den Messungen an den Fraktionen auftraten, dass die Strömungsdoppelbrechungsmessung bedeutend stärker als die Viskosität auf alle möglichen Feinheiten im Bau der Teilchen anspricht. Wenn es auch heute noch nicht gelingt alle möglichen, bei Eiweissen besonders reichlich auftretenden Einflüsse auf die dynamo-optischen Werte (Hydratation, Ladungszustand, Aggregation, ev. Aenderung der Teilchenform usw.) auseinanderzuhalten, so muss dies bei einer erweitereten Kenntnis vom Aufbau der Gelatine durch systematische Untersuchungen und Ausbau der Theorie mit der Zeit gelingen.

Als meine Untersuchungen soweit fortgeschritten waren, wurde mir Gelegenheit geboten, einige Zeit am Institut de physique der Universität Strassburg unter der Leitung von Prof. Ch.Sadron zu arbeiten. Ueber die Resultate, welche dort mit einer leistungsfähigeren Apparatur erzielt wurden, soll im folgenden berichtet werden.

C E L L U L O S E D E R I V A T E .

A l l g e m e i n e s .

Cellulosederivate sind für physikalisch-chemische Untersuchungen besonders geeignete hochmolekulare Stoffe. Dies gilt besonders auch für die Strömungsdoppelbrechungsmessung.

1. Die Konstitution der Cellulose ist heute bis fast in alle Einzelheiten aufgeklärt, dank langjähriger und ausgedehnter Untersuchungen mit den verschiedensten Methoden.

2. Die Cellulosederivate weisen günstige Lösungsverhältnisse auf. Nitrocellulosen sind in verschiedenen organischen Lösungsmitteln löslich, ebenso Acetylcellulosen geeigneten Veresterungsgrades. Methylcellulosen mit der richtigen Anzahl $-OCH_3$-Gruppen lösen sich auch in H_2O.

3. Cellulosederivate haben höchstens Dipol- , aber keine ionogenen Gruppen, was ebenfalls eine bedeutende Vereinfachung im Vergleich zu den Eiweisskörpern bedeutet.

4. Der Aufbau der Cellulose bietet eine gewisse Gewähr für das Vorliegen unverzweigter Kettenmoleküle, was für unsere Untersuchungen nach der Molekülgestalt von grundlegender Bedeutung ist. Dies geht aus dem Verhalten von Polystyrolen deutlich hervor.

Die ersten Messungen an Fadenmolekülen mit der Ultrazentrifuge erfolgten zu einer Zeit, da von Verzweigungen nichts bekannt war (R. Signer und H. Gross [3), 57), 58)]). Sie ergaben die überraschende Tatsache, dass bei Polystyrolen im Gegensatz zu andern

polymerhomologen Reihen die ultrazentrifugal ermittelten Molekulargewichte mit den viskosimetrischen nicht übereinstimmten. Sie waren ca doppelt so hoch. Andererseits zeigte sich, dass die Dissymmetriefaktoren unabhängig vom Molekulargewicht für alle Präparate gleich 2,0 waren. Osmotische und viskosimetrische Vergleichsmessungen (H.Staudinger und G.V.Schulz [6]) zeitigten ähnliche Ergebnisse. Es wurden Produkte von gleicher Viskosität, aber verschiedenem Molekulargewicht gefunden. Dabei war das osmotisch bestimmte Molekulargewicht 1,0 - 4,5 mal grösser als dasjenige aus Viskositätsmessungen. Ebenso zeigten gleichmolekulare Substanzen verschiedene Viskosität. Dies konnte nur durch verschiedenen Verzweigungsgrad der Teilchen erklärt werden. Mit ansteigender Polymerisationstemperatur nahm auch dieauftretende Verzweigung zu.

Messungen der Strömungsdoppelbrechung (R. Signer[42]) an denselben Produkten führten zu übereinstimmenden Resultaten. Die stärker verzweigten Derivate hatten auch die kleinere Doppelbrechung.

Es ist ferner festgestellt worden dass Stärke, welche wie Cellulose aus Glucoseeinheiten aufgebaut ist, stark verzweigte Moleküle aufweisen muss. (H. Staudinger und E. Husmann [59),60)]) Daraus wird der Unterschied im Verhalten beider Substanzen erklärt.

5. Gerade bei Cellulosederivaten wurden zahlreiche osmotische und ultrazentrifugale Molekulargewichtsbestimmungen ausgeführt, die die Staudinger'sche Beziehung zwischen Viskosität und Molekulargewicht bestätigen. Es kann also hier bei jeder Substanz aus der Viskosität mit genügender Genauigkeit auf das Molekulargewicht geschlossen werden.

Methylcellulosen *).

Im chemischen Laboratorium der Universität Bern wurde durch sorgfältige Fraktionierung eine Reihe von Methylcellulosen verschiedenen Molekulargewichts hergestellt (R.Signer und J.Liechti [4]). Diese Stoffe sollten mit verschiedenen Methoden auf die Molekülgestalt untersucht werden. Die Messungen mit der Ultrazentrifuge, sowie die Diffusionsmessungen sind bereits veröffentlicht. (R. Signer und P.v.Tavel[16], A. Polson[12], die Ultrazentrifuge [2] S. 397). Die folgenden Tabellen (Tabelle 6 und 7) geben die experimentell bestimmten Grössen, welche bis jetzt bekannt sind.

Bei einigen dieser Methylcellulosen wurden die Dimensionen der Teilchen in Lösung, von früheren Autoren bereits angegeben. Diese Daten sind in Tabelle 8 vereinigt. Die zweite Spalte dieser Tabelle gibt die maximale Länge des Teilchens berechnet aus dem Molekulargewicht und der Glucoseeinheit von 5,18 Å. In der dritten und vierten Spalte sind die Länge 2a und Dicke 2b angegeben, wie sie sich nach der Formel von Burgers (Formel X) aus der Viskosität und v_{sp} berechnen lassen. Die Berechnungen der weiteren Werte erfolgte nach der Formel von Perrin (Formel III). In der fünften und sechsten Spalte wurde der Dyssymmetriefaktor benützt, welchen R.Signer und P.v.Tavel aus Sedimentationsmessungen ermittelt haben; in den beiden letzten Kolonnen dienten die Angaben von A.Polson aus Diffusionsmessungen als Grundlage der Berchnung.

Die Untersuchung dieser Methylcellulosen mit der Strömungsdoppelbrechungsmethode musste von besonderem Interesse sein.

---

*) Ueber die Ergebnisse an Acetylcellulosen von F.Oberbeck [44] s. S. 47.

Tabelle 6. Raumerfüllung und Viskosität der Methylcellulosefraktionen.

Fraktion	Molekulargewicht.	Molekularvolumen.	Polym. grad.	$-OCH_3$ gehalt	v_{sp}	η_{sp}/c c in gr/cm^3
IVa	14100	15900 Å^3	79	22,6%	0,683	80
IIc	24300	28900 "	129	28,8%	0,720	148
Ib	38100	45900 "	200	31,7%	0,732	286
IIa	54000	65400 "	284	31,8%	0,734	288
Ia	72000	87700 "	379	--	0,739	390

Tabelle 7. Daten aus Diffusionsmessungen und Messungen an der Ultrazentrifuge.der Methylcellulosefraktionen.

Molekulargewicht.	$s_{20}.10^{13}$	$s_o/s = f_s/f_o$	$\Delta.10^{-7}$	$\Delta/\Delta_o = 1/f_s/f_o$
14100	0,83	3,0	4,45	0,329
24300	0,79	3,9	3,05	0,265
38100	0,89	4,5	2,43	0,241

Bemerkungen zu obigen Tabellen.

1. Die Molekulargewichte sind z.T. ultrazentrifugal (IVa, IIc, Ib), z.T. viskosimetrisch ermittelt (Ia, IIa).

2. Das partielle spezifische Volumen v_{sp} ist vom Methoxylgehalt abhängig, was auch für die Berechnung der Dimensionen von Bedeutung ist.

3. Der Dissymmetriefaktor nach Polson (Δ/Δ_o) ist auf Molekulargewichte basiert, welche aus Sedimentationskonstante $s_{20}.10^{13}$ und Diffusionskonstante $\Delta.10^{-7}$ berechnet wurden. Diese weichen in geringem Masse von den mit Hilfe des Sedimentationsgleichgewichts ermittelten ab (14200 statt 14100, 22600 statt 24300, 33000 statt 38100). s_o/s_{20} = Dissymmetriefaktor aus der Sedimentationskonstante.

Tabelle 8. Dimensionen der Methylcellulosen nach früheren Bestimmungen mit verschiedenen Methoden.

Molekular-gewicht.	L_{max}	Viskosität		Sedim.geschw.		Diffusionskonst.	
		L = 2a	d = 2b	L = 2a	d = 2b	L = 2a	d = 2b
14100	410Å	560Å	7,3 Å	436Å	8,30Å	436Å	8,30Å
24300	670"	878"	7,9 "	676"	8,40"	688"	8,92"
38100	1040"	1190"	8,6 "	1090"	8,94"	928"	9,72
54000	1475"	1460"	9,2 "				
72000	1965"	1795"	9,65 "				

A. Orientierung.

Die Bestimmung des Auslöschwinkels wird für eine Substanz, nämlich die Methylcellulose mit dem Molekulargewicht 72000 (Ia) (s.Tabelle 6 ,7) bis in alle Einzeilheiten wiedergegeben. Tabelle 9 und die folgenden Figuren zeigen die entsprechenden Verhältnisse für verschieden konzentrierte Lösungen (Fig.23 und 24).

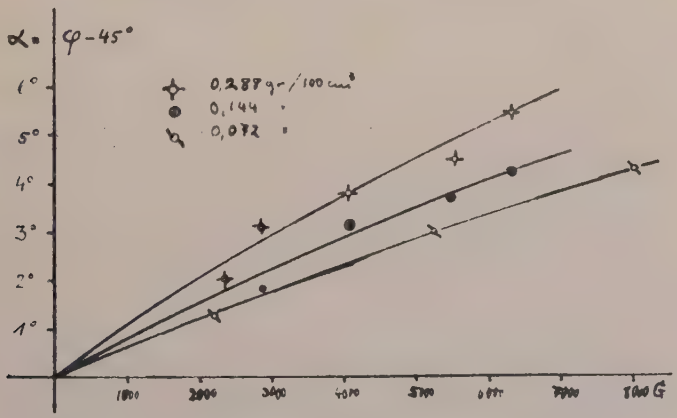

Fig. 23. Orientierungswinkel der Methylcellulose 72000 in Funktion von G..

Tabelle 9. Bestimmung des Orientierungswinkels.

Konzentr.+) η abs	Gradient	G.η *)	$\varphi°$	$\alpha°$	$\alpha/G.\eta.10^4$
0,288 gr	6310	148,0	50,5	5,5	6,48
pro 100cm^3	5520	131,0	49,4	4,4	5,86
	4020	95,7	48,8	3,8	6,94
η = 0,0238	2780	66,2	48,1	3,1	8,18
	2325	55,3	47,0	2,0	6,32
0,144 gr	6310	101,0	49,25	4,25	7,35
pro 100cm^3	5480	87,7	48,7	3,7	7,35
η = 0,0160	4070	65,2	48,15	3,15	8,44
	2860	45,8	46,8	1,8	8,75
0,072 gr					
pro 100cm^3	7970	102,0	49,3	4,3	7,35
	5210	66,6	48,0	3,0	7,85
η = 0,0128	2195	28,1	46,25	1,25	7,78

+) Die Konzentrationen sind berechnet aus dem Gewicht der eingewogenen Substanz unter Abzug von 8%, entsprechend dem H_2O-Gehalt lufttrockener Methylcellulose.

*) Eine Messung der Viskosität in Abhängigkeit von G zeigte deren Konstanz. Ueber die Art der Messung wird auf S.102 (Abschnitt Nitrocellulosen) näher berichtet.

In der ersten Kolonne sind die Konzentrationen und Viskositäten der Lösungen angegeben (Viskositäten gemessen im Kapillarviskosimeter). Die zweite Kolonne gibt die Gradienten an,

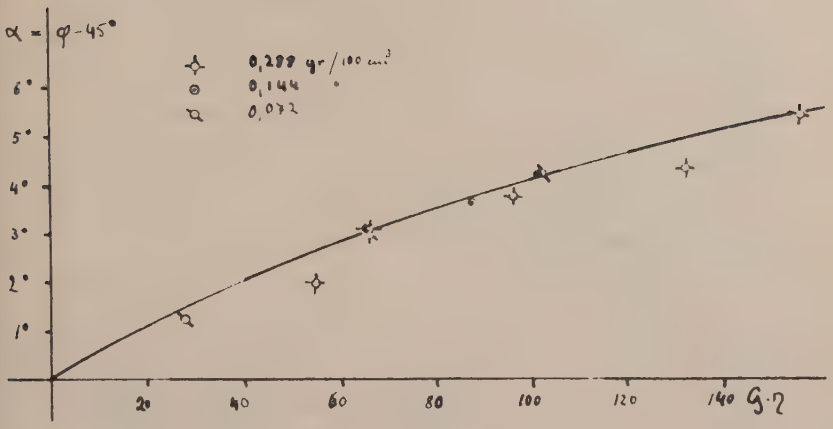

Fig.24. Orientierungswinkel der Methylcellulose 72000 in Funktion von G.η .

bei welchen gemessen wurde. In der nächsten Reihe sind diese Werte mit η_{abs} multipliziert. Die beiden folgenden Spalten geben den Orientierungswinkel φ und $\alpha = \varphi - 45^{\circ}$ (Einzelheiten s. S.37). In der letzten Kolonne ist α (in Bogenmass) durch G.η dividiert.

Fig. 23 zeigt die Auslöschwinkel in Abhängigkeit von G. Man sieht, dass die Ausrichtung der Teilchen in den konzentrierteren Lösungen bei jedem Gradienten stärker ist als in den verdünnteren. Dies ist nicht überraschend, da die Lösungen beträchtlich verschiedene Vis kositäten besitzen und die Orientierung auch von dieser, nicht nur vom Gradienten abhängig ist.

In Fig. 24 sind die Auslöschwinkel in Funktion vom Produkt

aus Strömungsgradient und Viskosität (G.η) aufgetragen. Hierbei fallen die Werte für die verschiedenen Konzentrationen auf ein- und dieselbe Kurve. Ihre Lage ist nur noch von der Teilchenmasse und den Teilchendimensionen abhängig und nicht mehr von der Konzentration.

Diese charakteristischen, von der Konzentration unabhängigen Orientierungskurven konnten für die Methylcellulosen mit dem Molekulargewicht 72000, 54000, 38100, 24300 gewonnen werden. Bei der Methylcellulose mit dem Molekulargewicht 14100 war der Auslöschwinkel bei allen Gradienten von 45° unmerklich verschieden.

Fig. 25 zeigt die Auslöschkurven dieser Methylcellulosen. Man sieht, dass die Kurven mit zunehmendem Molekulargewicht systematisch nach grösseren φ-Werten rücken.

Die Winkel liegen aber bei allen Produkten im engen Intervall von 45 - 50°, entsprechend dem relativ niedrigen Molekulargewicht.

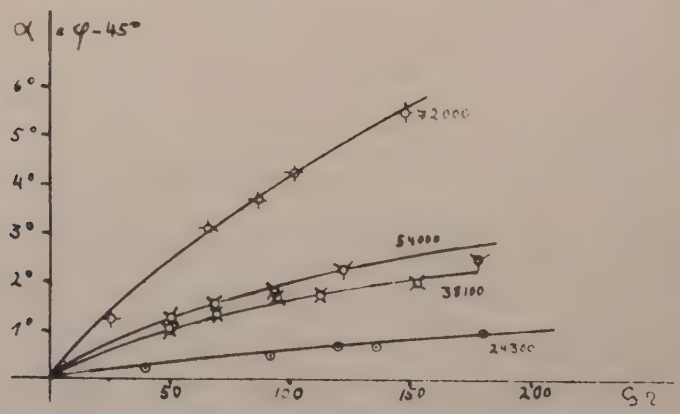

Fig.25. Orientierungskurven der Methylcellulosen.

Im Abschnitt über Strömungsdoppelbrechung S.37 wurde auseinandergesetzt, wie man aus der Kurve des Auslöschwinkels auf die Teilchendimensionen schliessen kann. Man hat aus den Anfangsstücken der Kurven bei kleinem $G.\eta$ die Werte $\lim \frac{\alpha}{G.\eta}$ $(G.\eta \to 0)$ zu bestimmen. Dies wird am besten graphisch durchgeführt, indem man die einzelnen $\frac{\alpha}{G.\eta}$ Werte berechnet (für Methylcellulose 72000 s. Tabelle 9, für die übrigen Tabelle 10). Dann trägt man diese in Abhängigkeit von $G.\eta$ auf und extrapoliert die Kurven bis $G.\eta = 0$. Figur 26 zeigt dieses Verfahren.

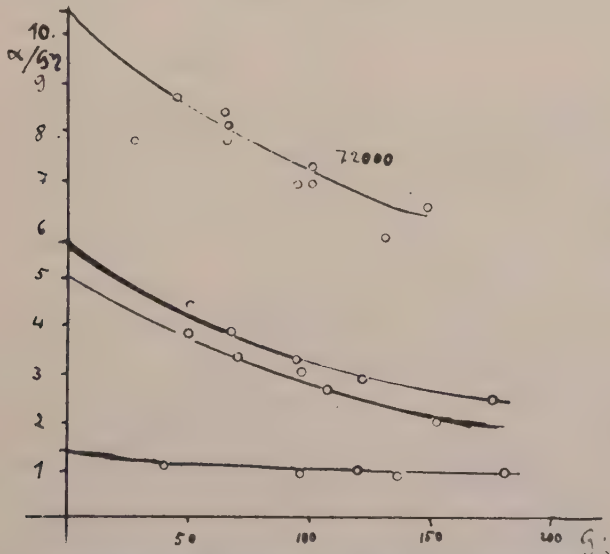

Fig. 26. Bestimmung des Grenzwertes $\lim \frac{\alpha}{G.\eta}$ der verschiedenen Methylcellulosen.

Tabelle 10 enthält die ermittelten $\frac{\alpha}{G.\eta}$ Werte für die Methylcellulosen 54000, 38100, 24300.

Tabelle 10.: Werte von $\alpha / G.\eta$ der Methylcellulosen 54000, 38100 und 24300.

	54000		38100			24300		
$G.\eta$	α in °	$\alpha'/G.\eta$ $.10^4$	$G.\eta$	α in °	$\alpha'/G.\eta$ $.10^4$	$G.\eta$	α in °	$\alpha'/G.\eta$ $.10^4$
178	2,45	2,50	153	2,0	2,29	180	1,0	0,97
122	2,29	2,91	113	1,75	2,70	136	0,7	0,90
94,6	1,8	3,32	97,5	1,7	3,04	120	0,7	1,01
68,2	1,55	3,96	70	1,35	3,37	96	0,5	0,91
50,8	1,3	4,47	50	1,05	3,84	40	0,25	1,09

Die folgende Tabelle 11 gibt die aus Figur 26 extrapolierten Grenzwerte (2. Kolonne). Daraus wurden die Diffusionskonstanten D_0 (3. Spalte) nach der Gleichung XIV berechnet. Aus D_0 und dem Volumen des Teilchens in Lösung (s. Seite 38) lassen sich endlich dessen Dimensionen berechnen. Das Verhältnis der Länge zur Dicke a/b , die halbe Länge a und die halbe Dicke b des rotationselliptischen Teilchens sind in Tabelle 11 ebenfalls enthalten, mit Angabe der Fehlergrenze.

Tabelle 11. Diffusionskonstante D_0 und Dimensionen der Methylcellulosen.

Molekulargewicht.	$\lim \alpha/G.\eta$	D_0	a/b	a	b
24300	$1,4.10^{-4}$	$596 \pm 20\%$	72	329 ± 25Å	$4,57 \pm 0,2$Å
38100	$5,0.10^{-4}$	$167 \pm 15\%$	113	518 ± 30Å	$4.59 \pm 0,15$Å
54000	$5,7.10^{-4}$	$146 \pm 15\%$	103	548 ± 30Å	$5,32 \pm 0,15$Å
72000	$10,5.10^{-4}$	$79 \pm 10\%$	120	670 ± 30Å	$5,58 \pm 0,12$Å

Im folgenden Diagramm(Fig.27) sind die nach den verschiedenen Bestimmungsmethoden (Viskosimetrie, Auslöschwinkel, Diffusion und Sedimentation) ermittelten Werte für L = 2a in Abhängigkeit des Polymerisationsgrades aufgetragen (Resultate aller 5 Methylcellulosen, soweit sie jeweils bestimmt wurden).

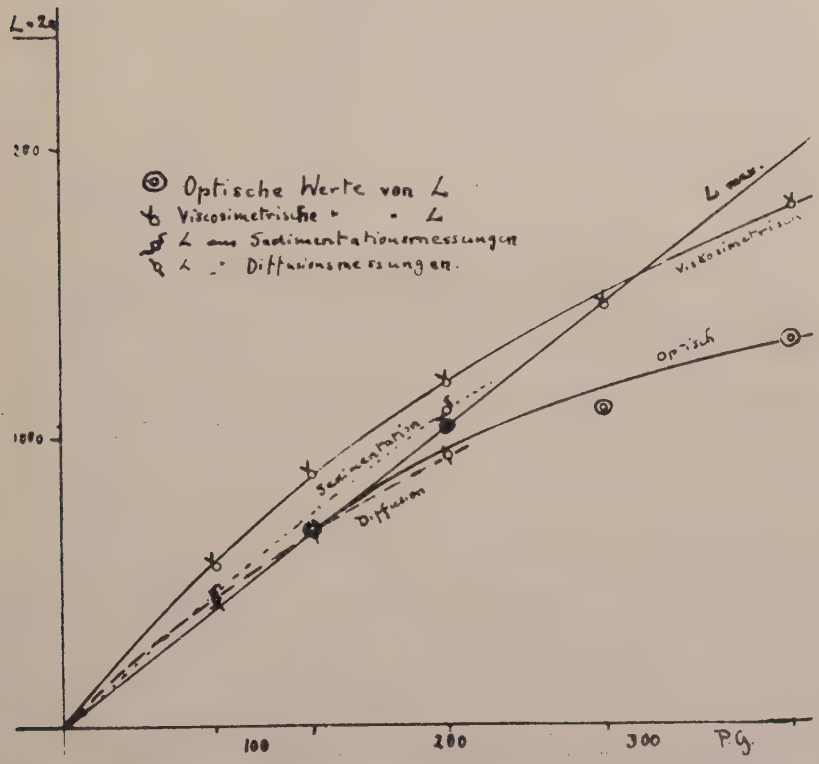

Fig.27. Dimensionen der Methylcellulosen berechnet nach verschiedenen Methoden aufgetragen in Abhängigkeit des Polymerisationsgrades.

Disskussion der Resultate.

Vergleicht man die optisch ermittelten Dimensionen, vorab die Teilchenlängen mit den auf andere Weise bestimmten (Tabellen 8 und 11 , Fig.27), so lassen sich folgende Feststellungen machen.

1. Alle Methoden geben in erster Annäherung übereinstimmende Werte. Diese fallen auch weitgehend mit den berechneten maximalen Teilchenlängen zusammen. Dies kann als sicherer Beweis dafür angesehen werden, dass die Methylcellulosemolekeln in Lösung in vollkommen oder doch nahezu gestreckter Form vorliegen. Fadenknäuel oder andere nur wenig von der Kugelform abweichende Gebilde sind vollkommen ausgeschlossen.

2. Fig. 27 lässt erkennen, dass bei allen Bestimmungsmethoden die Teilchenlänge nicht proportional mit dem Polymerisationsgrad zunimmt. Mit wachsendem Molekulargewicht ist ein immer stärkeres Abweichen der Kurvenform von einer Geraden festzustellen. Für diese Erscheinung gilt es eine plausible Hypothese aufzustellen.

a. Wir könnten annehmen, dass mit zunehmendem Polymerisationsgrad eine wachsende Verzweigung der Moleküle auftritt. Nun sind aber Seitenketten an Cellulosederivaten, wie schon erwähnt wurde, noch nie festgestellt worden. Ferner wäre es nicht leicht zu verstehen, warum polymerhomologe Fraktionen, die durch verschieden starken Abbau ein- und desselben Ausgangsmaterials entstanden sind, einen verschiedenen Verzweigungsgrad aufweisen sollten. Da wo Seitenketten auftreten (Polystyrole), sind sieaauf verschiedene Entstehungsbedingungen zurückzuführen. Dies kann hier nicht der Fall sein, da wir es mit natürlichem, nicht mit künstlichem Aus-

gangsmaterial zu tun haben. Diese Hypothese muss also mangels stützender Beweise wegfallen.

b. Wenn wir von der Vorstellung ausgehen, dass unsere Moleküle nicht starre Stäbe sind, sondern dass sie eine gewisse Biegsamkeit besitzen, so darf der folgende Schluss gezogen werden. Wir können für jedes Krümmungsstadium unserer Molekel eine hydrodynamisch wirksame Teilchenlänge feststellen, die von der maximal gestreckten Form um einen gewissen Betrag abweicht. Ist nun der durchschnittliche Krümmungsgrad entsprechend der gegenseitigen Beweglichkeit der Kettenglieder für eine polymerhomologe Reihe konstant, so ist es leicht verständlich, dass die wirksame Teilchenlänge höher polymerer Produkte immer mehr von der effektiven abweichen muss. Die folgenden Zeichnungen (Fig.28) sollen die Verhältnisse, wie wir sie uns geometrisch grob vorstellen können, noch illustrieren.

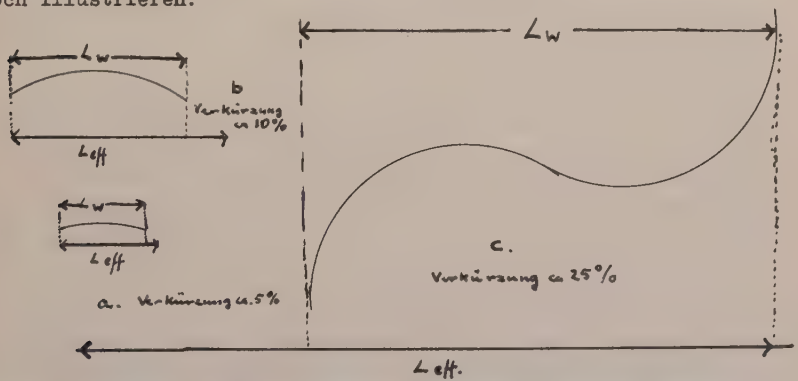

Fig.28. Effektive und hydrodynamisch wirksame Länge gekrümmter Teilchen.

Eine solche Biegsamkeit der Teilchen lässt sich aus der freien Drehbarkeit der einzelnen Atome leicht ableiten.

Dieselben Anschauungen über die Teilchenform in Lösung wurden

wurden von W.Pivlan [61] (Dissertation 1938) schon früher geäussert. Er ging dabei von ganz anderen Gesichtspunkten aus. Für Cellulosederivate ist, wie schon verschiedentlich erwähnt wurde, die Gültigkeit der Staudinger'schen Viskositätsregel experimentell ermittelt worden. Die theoretische Behandlung nach J.Burgers[1] fordert aber für vollkommen gestreckte Teilchen einen Viskositätsanstieg, der stärker als proportional zum Molekulargewicht erfolgen muss. Theorie und Experiment sind durch die Annahme leicht gekrümmter Molekeln, deren wirksame Teilchenlänge mit wachsendem Molekulargewicht immer stärker von der effektiven abweicht, auch für diesen Fall auf plausible Weise in Uebereinstimmung zu bringen.

Interessant ist es in diesem Zusammenhang festzustellen, dass H. Staudinger und J.Schneiders[62] durch Kettenpolymerisation entstandene Substanzen gefunden haben (Polyvinylchloride), deren η_{sp}/c Kurven in Funktion des Molekulargewichts nicht den theoretisch geforderten Verlauf nehmen (Kurve a), auch nicht den bei Cellulosen und andern Hochpolymeren bestätigten geradlinigen Anstieg (Kurve b) sondern einen einem endlichen Grenzwert zustrebenden Gang aufweisen (Kurve c). Diese Teilchen müssen also noch bedeutend stärker gekrümmt sein als unsere Cellulosederivate (s.Fig.29).

c. Man könnte versucht sein einer eventuellen Solvatation (s. Seite 14.) einen massgebenden Einfluss auf die Teilchenform einzuräumen. Die berechneten Dimensionen hätten in diesem Fall nur beschränkte Gültigkeit.

Einfache Überlegungen und Berechnungen zeigen, dass eine Solvatation auf unsere Bestimmungen sich kaum auswirken kann.

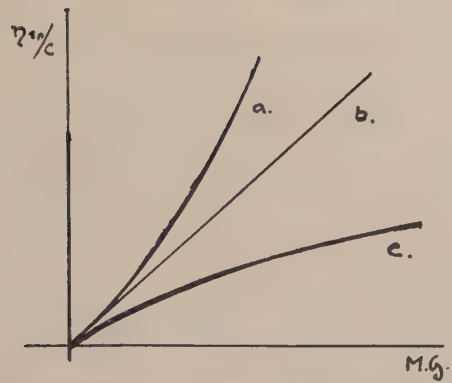

Fig.29. Viskositätsanstieg in Funktion des Molekulargewichts.
a) Theoretisch (nach Burgers)
b) Cellulosederivate (Staudinger)
c) Polyvinylchloride (Staudinger und Schneider).

Viskosimetrisch haben wir (Gleichung I) das Achsenverhältnis a/b unabhängig vom Volumen bestimmt. Der Wert von v_{sp}, welcher zur Berechnung dient wird durch Anlagerung von Lösungsmittel an das Teilchen nur äusserst wenig verändert. Daher bleibt also a/b konstant und unabhängig vom hydrodynamischen Teilchenvolumen. Die gestreckte Form der Teilchen kann also durch eine eventuelle Solvatation nicht beeinflusst werden.

Berechnen wir andererseits auf Grund der optisch bestimmten Diffusionskonstanten D_o die Teilchendimensionen unter der Annahme, dass das Volumen durch Solvatation verdoppelt wurde, so ergibt sich für die Methylcellulose mit dem Molekulargewicht 72000 (D_o = 79) folgendes Resultat.

α. Einfaches Volumen: a/b = 120, a= 670Å, b = 5,58Å .

β. Doppeltes Volumen: a/b = 80, a =644Å, b = 8,05Å .

Daraus folgt, dass die Länge unserer Teilchen durch starke Solvatation kaum verändert wird. Die Volumzunahme wirkt sich allein in der Dicke aus. Auch dieses Resultat bestätigt die gestreckte Fadenform unserer Teilchen, zeigt aber noch, dass die Annahmen

leichter Krümmungen für solvatisierte Moleküle ebenfalls Geltung haben.

Eine bedeutende Solvatation ist auf Grund der in Betracht kommenden Solvatationskräfte (Dipol- und Van der Waals'sche Kräfte) für die Methylcellulosen von vornherein auszuschliessen. Ob die Teilchen nun leicht solvatisiert oder frei in Lösung sind, kann auf Grund unserer Messungen nicht ausgesagt werden.

3. Ein Vergleich der Werte der einzelnen Methoden zeigt einige systematische Abweichungen. So liegen die Viskosimetrisch ermittelten Teilchenlängen höher als die optisch bestimmten. Es ist schon von R.Signer und P.v.Tavel[16] bemerkt worden, dass sie vor allem für die niederen Molekulargewichte sogar bis zu 30% und mehr über der maximal möglichen Länge liegen. Einen ähnlichen, wenn auch weniger ausgeprägten Kurvenverlauf zeigen die Werte, welche aus dem Dissymmetriefaktor der Sedimentationsgeschwindigkeit berechnet wurden. Die optisch berechneten Längen liegen dagegen niedriger, höchstens gleich hoch wie die maximal möglichen. Worauf diese Unterschiede zurückgeführt werden müssen, werden weitere theoretische Behandlungen und experimentelle Messungen zu ergründen haben.

4. Auch innerhalb der optisch bestimmten Werte sind Unregelmässigkeiten festzustellen. Auffallend ist vor allem das starke Abbiegen der Kurve, bedingt durch die sehr ähnlichen Diffusionskonstanten und berechneten Längen der Methylcellulosen 38100 und 54000. Dazu kann folgendes bemerkt werden:

a. Die Molekulargewichte der Methylcellulosen 54000 und 72000 sind nicht mit der Ultrazentrifuge bestimmt worden und daher eher zu hoch.

b. Die Fehlergrenze der Bestimmung von D_o ist relativ hoch.

c. Ein Unterschied im Polydispersitätsgrad, bedingt durch verschieden starke Fraktionierung, könnte vorhanden sein.

Diese Ursachen können vollkommen genügen um Abweichungen, wie sie hier vorliegen, zu bewirken.

B. Stärke der Doppelbrechung.

Die Stärke der Doppelbrechung der Methylcellulosen ist in jedem Fall positiv.

Fig. 30 zeigt für die Methylcellulosen 72000 die Werte von $n_\gamma - n_\alpha$ in Abhängigkeit von G.η für verschiedene Konzentrationen. Im gemessenen Bereich ist der Anstieg linear, $n_\gamma - n_\alpha$ also direkt proportional dem Produkt aus Gradient und Viskosität. Für eine bestimmte Konzentration ist $\frac{n_\gamma - n_\alpha}{G.\eta}$ konstant.

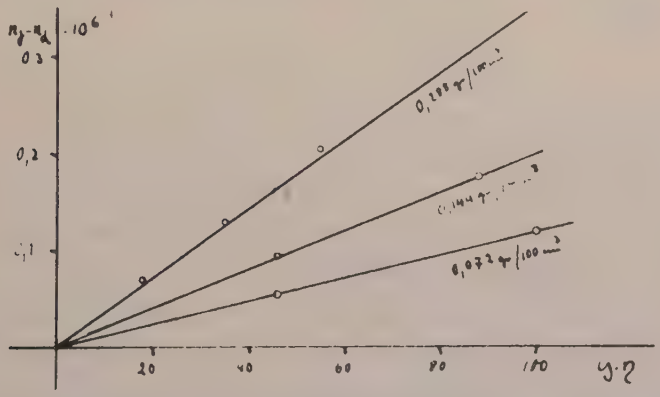

Fig. 30. Abhängigkeit der Doppelbrechung von G.η für verschieden konzentrierte Lösungen der Methylcellulose 72000.

Trägt man die Werte von $\frac{n_\gamma - n_\alpha}{G.\eta}$ (s. Tabelle 12) in Funktion der Konzentration (Anzahl Teilchen / Liter) auf, so erhält man für jede Substanz eine charakteristische Kurve (s. Fig.31).

Tabelle 12. Konzentrationen und Werte von $\frac{n_\gamma - n_\alpha}{G.\eta}$ der Methylcellulosen.

Molekulargewicht	c in gr/100 cm^3	N/l	$\frac{n_\gamma - n_\alpha}{G.\eta}$
72000	0,288	$2,43.10^{19}$	$0,365.10^{-8}$
	0,144	1,215."	0,203.1"
	0,072	0,608 "	0,115 "
54000	0,754	8,46 "	0,400 "
	0,377	4,23 "	0,300 "
	0,188	2,12 "	0,182 "
38100	0,515	8,20 "	0,289 "
	0,258	4,10 "	0,191 "
24300	0,432	10,8 "	0,182 "
	0,290	7,24 "	0,142 "

c = Gewicht - 8% H_2O- Gehalt.

N = Anzahl Teilchen im Liter.

Der Grenzwert $\lim \frac{n_\gamma - n_\alpha}{G.\eta.N}$ $(N \to 0)$ wird erhalten durch ziehen der Tangenten an die Kurven in Fig.31. Er dient zur Berechnung der optischen Grösse O (s. S.40.). Diese Grösse ist für ein bestimmtes System (Substanz - Lösungsmittel) charakteristisch. In der Tabelle 13 sind die Grenzwerte $\frac{n_\gamma - n_\alpha}{G.\eta.N}$ und die Grössen O zusammengestellt.

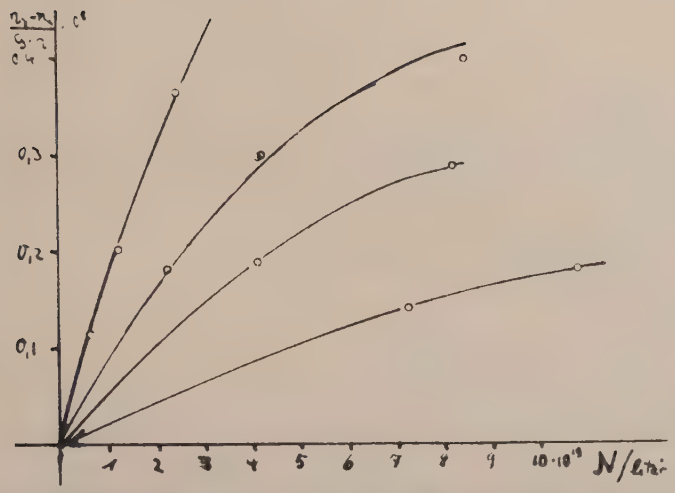

Fig.31. Abhängigkeit von $\frac{n_\gamma - n_\alpha}{G.\eta}$ von der Konzentration.

Tabelle 13. Grenzwerte von $\frac{n_\gamma - n_\alpha}{G.\eta.N}$ und optische Grössen O der Methylcellulosen.

Molekulargewicht.	$\lim \frac{n_\gamma - n_\alpha}{G.\eta.N}$	O
72000	$21{,}5.10^{-29}$	$17{,}0.10^{-27}$
54000	$11{,}0.10^{-29}$	$15{,}75.10^{-27}$
38100	$6{,}5.10^{-29}$	$10{,}90.10^{-27}$
24300	$2{,}75.10^{-29}$	$16{,}4.10^{-27}$

Die folgende Figur 32 zeigt die Abhängigkeit der Grössen aus Tabelle 13 vom Polymerisationsgrad. Die erste Kurve gibt einen Anhaltspunkt über die Zunahme der Doppelbrechung mit wachsender Kettenlänge , wie sie qualitativ für Kettenmoleküle immer schon festgestellt wurde.

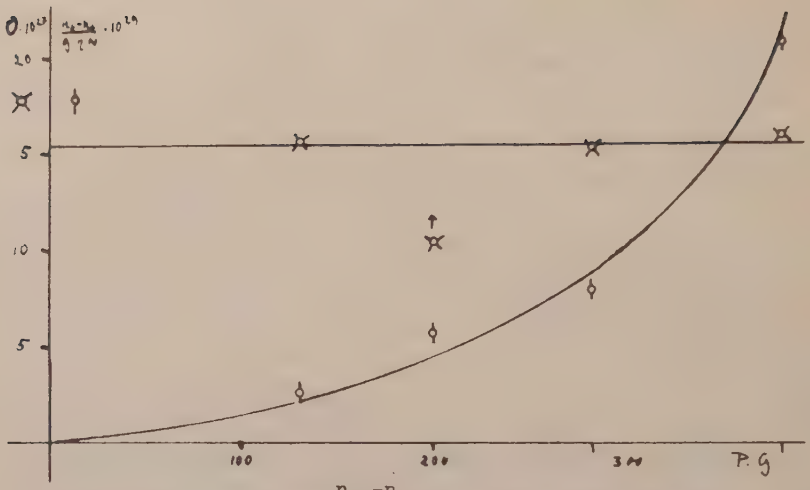

Fig.32. Abhängigkeit von $\frac{n_\gamma - n_\alpha}{G.\eta.N}$ und O vom Polymerisationsgrad.

Wenn die grosse Fehlergrenze besonders in der Bestimmung von D_o in Betracht gezogen wird, so ist eine genaue Interpretation für das Verhalten vom O nicht möglich.

Wir können höchstens folgende Ausagen machen:

1. Ist O in Wirklichkeit konstant, wie es den Anschein hat, so wird dies bedeuten, dass diese Grösse einzig und allein durch die optischen Eigenschaften des Grundmoleküls bedingt ist. Eine theoretisch durchaus mögliche Beeinflussung der Polarisibilität durch die Form des Teilchens wäre in diesem Fall ausgeschlossen.

2. Abweichungen von O von einem konstanten Wert nach Ausschaltung aller durch die Bestimmungsmethoden bedingten Fehler , müssten einerseits auf Unterschiede im Grundmolekül (Methoxylgehalt) zurückgeführt werden können, andererseits aber auf einen Einfluss der geometrischen Teilchenform. Beide Effekte sind, wenn überhaupt vorhanden, in unserem Fall so klein. dass sie durch die experimentellen Fehler verdeckt werden.

Nitrocellulosen.

Im chemischen Institut in Bern wurden eine ganze Reihe polymerhomologer, möglichst einheitlicher Nitrocellulosen hergestellt. Sie sollten mit den verschiedensten Methoden wie Ultrazentrifugierung, Messung der Strömungsdoppelbrechung etc. auf ihre Molekülform untersucht werden. Diese Nitrocellulosefraktionen sind in der Dissertation von W.Fivian[61] in der Tabelle 11 auf S.46 zusammengestellt. Aus der ganzen Reihe wurden die Substanzen: $II_{\text{nicht frakt.}}$, III_2, $I_{2c_{1+2}}$, I_5 und I_6 mit den Viskositätszahlen 670, 397, 226, 126 und 70 für eine Untersuchung der Strömungsdoppelbrechung gewählt. Nach der Viskositätsbeziehung von Staudinger kommen ihnen die Molekulargewichte 460000, 280000, 160000, 96000 und 50000 zu. Diese Molekulargewichte sind im Gegensatz zu denjenigen der Methylcelkulosen ultrazentrifugal noch nicht nachgeprüft worden. *) Die Fehlergrenze der viskosimetrischen Bestimmung ist für die niedermolekularen Nitrocellulosen mit 10-20%, für die höchstmolekularen mit 30-40% anzunehmen.

1. Bei der Untersuchung der Strömungsdoppelbrechung dieser Nitrocellulosen wirkt es sich günstig aus, dass alle Produkte denselben Stickstoffgehalt aufweisen. Die Eigenanisotropie der Bausteine der Fadenmoleküle kann daher bei allen Fraktionen als gleich angesehen werden. Auch die Wechselwirkung zwischen Fadenmolekül und Lösungsmittel muss bei allen Produkten die gleiche sein.

*) Eine Bestimmung der Molekulargewichte mit der Ultrazentrifuge ist gegenwärtig im Gange.

2. Die Moleküle der niederen und mittleren Nitrocellulosen sind in Lösung stabil, was die Messungen sehr erleichtert. Im Gegensatz dazu sinkt die Viskosität einer Lösung der Nitrocellulose 460000über einen längeren Zeitraum beträchtlich ab, wie aus der Figur 33 hervorgeht. Man muss daher bei langkettigen Fraktionen mit einiger Schnelligkeit operieren um sicher zu gehen,

Bestimmungen des partiellen spezifischen Volumens von H.Scholten (unveröffentlicht) haben ergeben, dass dieses für die verschiedenen Nitrocellulosen einen konstanten Wert von 0,56 aufweisen. Das Eigenvolumen der Teilchen berechnet sich also zu

$$\frac{M.0,56}{6,06.10^{23}}$$

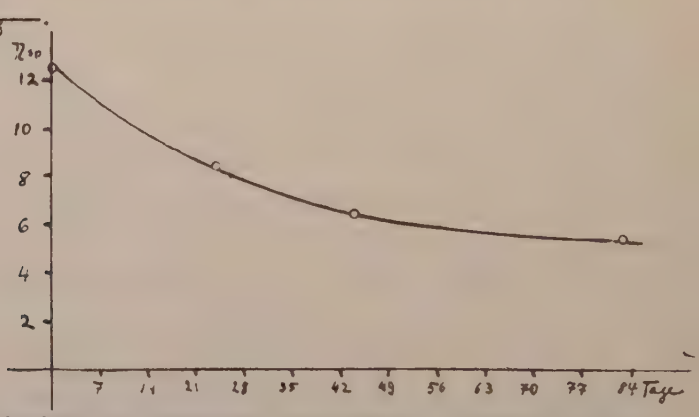

Fig.33. Abnahme der Viskosität einer Lösung der Nitrocellulose 460000 mit der Zeit.

A. Viskositätsmessungen.

a. Messungen von η_{sp}/c.

Ein Vergleich der η_{sp}/c-Werte, wie sie die optisch untersuchten Lösungen zeigten mit denjenigen, welche W.Fivian zur Charakterisierung der Molekulargewichte ermittelt hatte, zeigte

einen auffallenden Unterschied. (Tabelle 14, Spalten 2-5).

Tabelle 14. Viskositätswerte der Nitrocellulosen in verschiedenen Messungen und verschiedenem Lösungsmittel.

Molekulargewicht.	$\lim \eta_{sp}/c$, c in gr/cm^3		$\lim \eta_{sp}/c$, c in Gm/l	
	Fivian	Wissler	Fivian	Wissler
Lösungsmittel	Butylacetat	Cyclohexanon	Butylac.	Cyclohex.
460000	2460	ca 1500	660	ca 400
281000	1480	ca 800	397	ca 210
158000	825	ca 530	221	ca 140
96000	480	ca 340	126	ca 90

Zur Berechnung von c wurde von der eingewogenen Substanz 2% Feuchtigkeit abgezogen. (S. Diss. Fivian [61] S.54 ff.).

Für die Viskositätsmessungen in Cyclohexanon musste auf Grund geringerer Messgenauigkeit (ungenügende Thermostateneinrichtung, grössere Konzentration, eventuell nicht ganz ausgetrocknete Substanz) eine gewisse Abweichung erwartet werden. Die aufgetretenen Unterschiede sind aber derartig, dass sie durch andere Ursachen bedingt sein müssen.

1. Einfluss des Lösungsmittels.

Messungen von H.Scholten (unveröffentlicht) haben ergeben, dass für eine Substanz (Nitrocellulose)460000) das Verhältnis der η_{sp}/c Werte in Butylacetat und Cyclohexanon für gleich konzentrierte Lösungen in der Nähe des Grenzwertes 1,17 beträgt. Da für Nitrocellulosen die Km-Konstante in Butylacetat nach Staudinger 14.10^{-4} beträgt (H.Staudinger und M.Sorkin [63]) muss sie demnach für Cyclohexanon 12.10^{-4} betragen. Rechnet man die Grenz-

werte in Butylacetat nach Cyclohexanon um, so verschwindet ein erheblicher Anteil der Diskrepanz. Für die verschiedenen Nitrocellulosen ergeben sich folgende Werte für η_{sp}/c, c in Gm/l.

460000 : 565
280000 : 340
160000 : 190
96000 : 108

Vergleicht man diese Werte mit der letzten Spalte der Tab.14, so erkennt man dass vor allem bei den höchstmolekularen Nitrocellulosen noch immer eine Abweichung vorhanden ist, welche die Fehlergrenze noch weit überschreitet; diese sollte weniger als 10% betragen.

2. Nachprüfungen ergaben, dass Messungen in verschiedenen Viskosimetern dieselben Resultate ergeben.

3. Da die Nitrocellulosen unter Alkohol aufbewahrt wurden, konnte vermutet werden, dass die Substanzen den Alkohol eventuell stärker zurückhalten als die Luftfeuchtigkeit. Dies ist nicht der Fall. S.Tabelle 15.

Tabelle 15. Trocknung von alkoholfeuchten Nitrocellulosen.

Molekulargewicht.	Gewicht nach 4 Tag Stehen an der Luft.	Gewicht nach 4 Tagen Hochvakuum.	Gewicht nach erneutem Stehen an der Luft(3 Tage
50000	0,03795gr	0,03700gr	0,03791gr
158000	0,01905 "	0,01840 "	0,01895 "

4. Die einzige Möglichkeit, welche einen solchen Unterschied noch bedingen könnte, wäre ein Abbau der Substanzen. Neumessungen der η_{sp}/c Werte in kleinen Konzentrationen in

Butylacetat, unter Benützung des Viskosimeters von Fivian, ergaben folgende Resultate. (s.Tabelle 16).

Tabelle 16. Vergleich der η_{sp}/c Werte von 3 Nitrocellulosefraktionen, welche nach längerer Zeit neu gemessen wurden.

Molekulargewicht.	η_{sp}/c, c in gr/cm^3 1.Messung	2.Messung.	Abnahme in %	Zeitintervall zw.den Messgn.
460000	660	485	26,5%	21 Monate
160000	221	145	34,5%	24 "
50000	70	70	-	25 "

Die η_{sp}/c Werte sind demnach für die höhermolekularen Substanzen beträchtlich gesunken, was nur auf einen Abbau zurückgeführt werden kann. Die Nitrocellulose mit dem Molekulargewicht 50000 blieb dagegen stabil.

Da die optischen Messungen ungefähr 12 Monate nach dem ersten viskosimetrischen erfolgten, muss der Abbau schon damals beträchtlich gewesen sein. Dies genügt um die gefundenen Unterschiede zu erklären.

Durch diesen Abbau wurde natürlich auch das Molekulargewicht und der Molekülbestand der untersuchten Substanzen verändert. Wenn im folgenden die Substanzen weiterhin mit den von W. Fivian viskosimetrisch bestimmten Molekulargewichten charakterisiert werden, so geschieht es aus Gründen der Vereinfachung. Dabei bleiben wir uns bewusst, dass das Molekulargewicht zufolge dieses Abbaues noch grössere Abweichungen zeigen kann, als dies durch die Fehlergrenze der Bestimmungsmethode bedingt ist.

b. Abhängigkeit der Viskosität vom Strömungsgradienten.

Wie schon auf Seite 28 erwähnt wurde, zeigen Lösungen von Fadenmolekülen von einem bestimmten Molekulargewicht an (ca. 100000) Abhängigkeit der Viskosität vom Strömungsgradienten. (H.Staudinger[15] S.504).

Will man über die Aenderung der Viskosität hochmolekularer Lösungen während der dynamo-optischen Untersuchung unterrichtet sein, muss die Abhängigkeit vom Strömungsgradienten genau erfasst werden können.

Dies war bis vor Kurzem nicht möglich, da eine entsprechende Apparatur nicht vorlag. Wohl konnte durch Variation des Druckes in Kapillarviskosimetern Abweichungen vom Hagen-Poiseuille'schen Gesetz qualitativ und quantitativ verfolgt werden. Da aber in Kapillaren der Strömungsgradient nicht über den ganzen Querschnitt konstant ist, lässt sich nur ein mittlerer Gradient bestimmen.Es liegen noch keine Untersuchungen vor, welche gestatten, Effekte bei diesen mittleren Gradienten mit denjenigen in Zylinderapparaturen (Couette-Viskosimeter) zu vergleichen.

In einer Diplomarbeit hat A.Wagner in Strassburg unter der Leitung von Prof.Sadron eine Apparatur hergestellt, welche gestattet, die Viskosität bei beliebigen Gradienten direkt zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurde die Strömungsdoppelbrechungsapparatur etwas modifiziert, so dass die Kräfte gemessen werden konnten, welche bei rotierendem Innenzylinder durch die Flüssigkeitsschicht auf den frei drehbaren Aussenzylinder übertragen werden. *)

*) An dieser Stelle möchte ich Herrn A.Wagner für die Durchführung mehrerer Messungen und die Ueberlassung der Resultate meinen besten Dank aussprechen.

(Eine ähnliche Einrichtung beschreiben Y.Björnstähl und O.Snellman [64])

Die Resultate, welche mit dieser Apparatur erhalten wurden sind folgende:

1. Reine Flüssigkeiten, auch solche, welche Strömungsdoppelbrechung aufweisen, zeigen konstante Viskosität bis zum Eintritt der Turbulenz.

2. Lösungen niedermolekularer Stoffe und von Fadenmolekülen bis zu einem Molekulargewicht von ca 100000 zeigen keine Geschwindikeitsabhängigkeit vom Gradienten, verhalten sich also wie reine Flüssigkeiten.

3. Bei noch höher molekularen Stoffen (Nitrocellulosen 158000 und 460000) nimmt die Viskosität mit zunehmendem Gradienten ab. Der Effekt ist bei ein und derselben Substanz umso grösser, je stärker konzentriert die Lösung ist. Bei sehr verdünnten Lösungen ist er kaum mehr festzustellen.

4. Gleich konzentrierte Lösungen polymerhomologer Stoffe zeigen einen umso stärkeren Viskositätsabfall, je höher das Molekulargewicht der Substanz ist. Dasselbe ist der Fall für gleich viskose Ausgangslösungen. Folgende Tabelle 17 (s.auch Tabelle 18) und Figuren (Fig. 34 und 35) sollen dies beweisen.

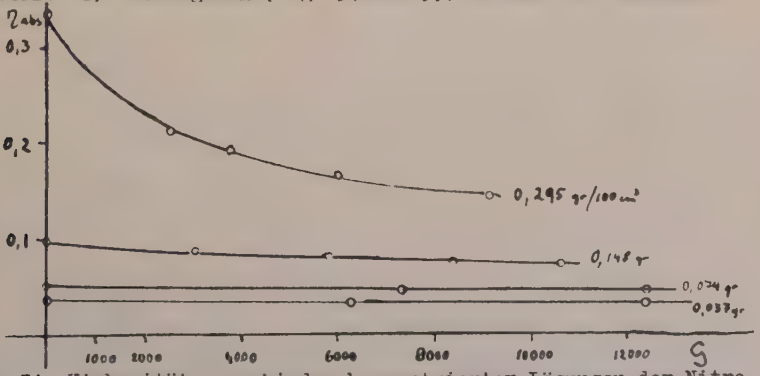

Fig.34. Viskosität verschieden konzentrierter Lösungen der Nitrocellulose 158000 in Funktion vom Gradienten.

Tabelle 17. Viskosität der Nitrocellulose 158000 in verschiedenen Konzentrationen. Abhängigkeit vom Gradienten.

Konzentration	Gradient	η abs
0,295gr/100cm^3	0	0,3339
	2550	0,2124
	3820	0,1921
	5990	0,1649
	9250	0,1429
0,148gr/100cm^3	0	0,0978
	3120	0,0870
	5850	0,0816
	8400	0,0764
	10650	0,0735
0,074gr/100cm^3	0	0,0507
	7350	0,0464
	12400	0,0444
0,037gr/100cm^3	0	0,0346
	6280	0,0336
	12390	0,0325
	16670	0,0323

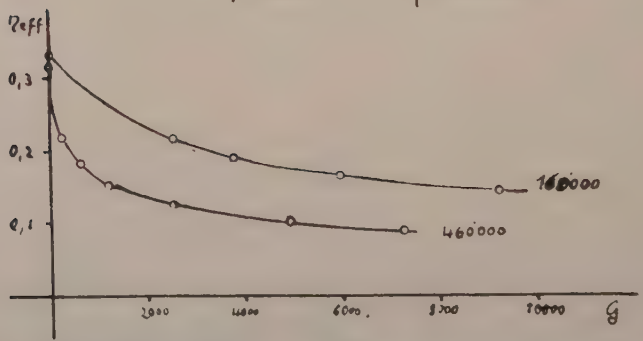

Fig.35. Viskosität zweier gleichviskoser Lösungen (Nitrocellulose 158000 und 459000.

B. Strömungsdoppelbrechungsmessungen.

Die Doppelbrechung aller Nitrocellulosen in Cyclohexanon als Lösungsmittel ist negativ.

a. Orientierungswinkel.

Die Orientierungswinkel φ der Nitrocellulose 460000 als Beispiel für die ganze Reihe sind in Abhängigkeit des Gradienten für zwei verschiedene Konzentrationen in der Fig. 36 wiedergegeben. Wie bei den Methylcellulosen ist auch hier die Orientierung in Funktion von G. η (η_{eff}) unabhängig von der Konzentration, wie Fig. 37 darstellt.

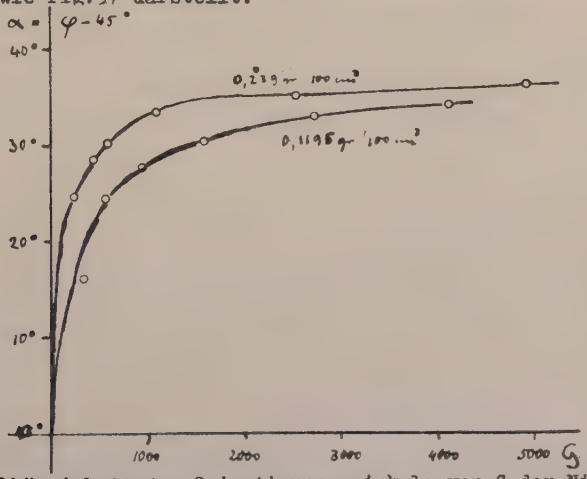

Fig. 36. Abhängigkeit des Orientierungswinkels von G der Nitrocellulose 460000 in verschiedenen Konzentrationen.

Die entsprechenden Werte sind in der Tabelle 8 zusammengestellt. In der ersten Kolonne sind die Konzentration, sowie die im Kapillarviskosimeter ermittelte Viskosität angegeben. Die beiden nächsten Spalten geben die Gradienten bei denen gemessen wurde und die dazu gehörige effektive Viskosität.

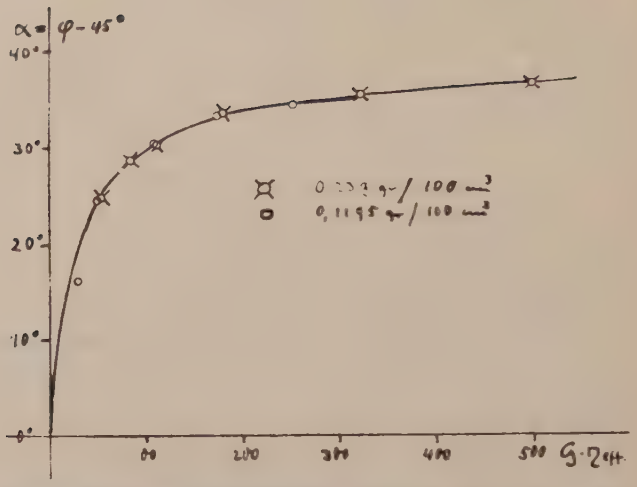

Fig.37. Abhängigkeit des Orientierungswinkels von $G.\eta_{eff}$ der Nitrocellulose 460000 in verschiedenen Konzentrationen.

Tabelle 18. Bestimmung des Orientierungswinkels der Nitrocellulose 460000.

Konz.*)	G	η_{eff}	G.η	φ°	α°	$\alpha''/G.\eta$
0,239	4930	0,1017	501	-81,4°	36,4°	$12,65.10^{-4}$
	2550	0,1265	323	-80,25°	35,25°	19,0 . "
	1190	0,1529	182	-78,5°	33,5°	32,1 . "
η = 0,317	616	0,1835	113,0	-75,25°	30,25°	46,8 . "
	444,5	0,1938	86,1	-73,7°	28,7°	58,3 . "
	246,5	0,2190	54,9	-69,75°	24,75°	78,7 . "
0,1195	4136	0,0616	255	-79,25°	34,25°	23,4 . "
	2730	0,0644	176	-78,2 °	33,2 °	32,9 "
	1584	0,0706	111,8	-75,5 °	30,5 °	47,6 "
η = 0,095	946	0,0793	75,0	-72,75°	27,75°	64,5. "
	576,5	0,0889	51,2	-69,5°	24,5 °	83,1. "
	369,5	0,0935	34,6	-61,0°	16,0°	133,0. "

*) Konzentration = Gewicht - 2 % H_2O-Gehalt, gemessen in gr/100 ccm.

Die vierte Kolonne enthält das Produkt aus Gradient und Viskosität. In der fünften und sechsten Spalte stehen die Orientierungswinkel φ, sowie $\alpha = \varphi - 45^{\circ}$; in der letzten die Werte für $\alpha^{\pi} / G.\eta$. In der folgenden Figur 38 sind die charakteristischen Orientierungskurven ($\alpha \sim G.\eta_{sp}$) für die Nitrocellulosen 460000, 280000, 160000, 96000 und 50000 vereinigt.

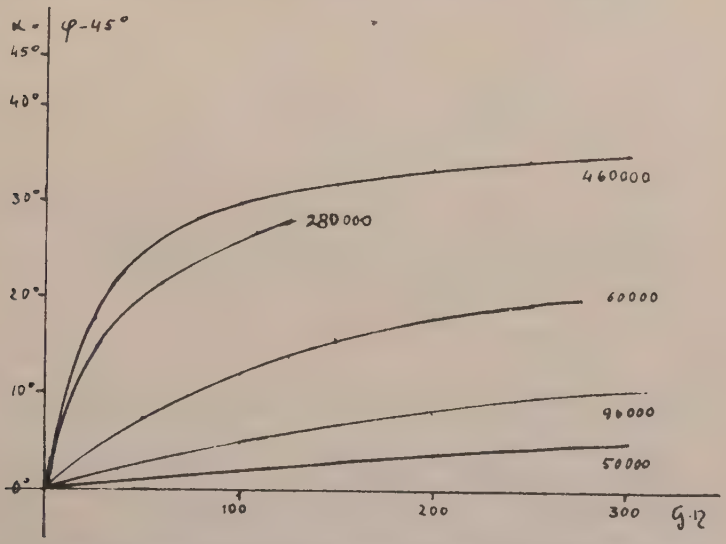

Fig.38. Orientierungskurven der verschiedenen Nitrocellulosen.

Aus diesen Kurven lässt sich wie bei den Methylcellulosen die Diffusionskonstante der Orientierung D_o bestimmen. Die Figur 39 und Tabelle 19 geben die entsprechenden Grössen wieder, sowie die Fehlergrenze der Bestimmung von lim $\alpha^{\pi}/G.\eta$.

Mit D_o und v_{sp} lassen sich aus dem Molekulargewicht die Dimensionen der Teilchen bestimmen (s. S.38). Im Gegensatz zu den Methylcellulosen sind aber die Massen der Nitrocellulosen nicht genau bekannt, so dass die berechneten Dimensionen

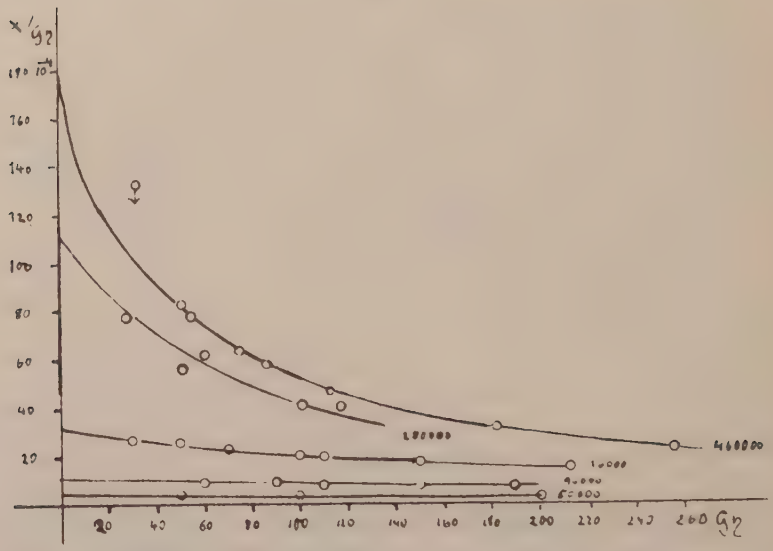

Fig.39. Bestimmung des Grenzwertes von $\alpha/G.\eta$. der Nitrocellulosen.

Tabelle 19. Bestimmung der Diffusionskonstanten der Orientierung D_o.

Molekulargewicht	$\lim \alpha/G.\eta$.	D_o
460000	0,0180 ± 30%	4,6
280000	0,0110 ± 20%	7,6
160000	0,0031 ± 10%	26,8
96000	0,0011 ± 10%	76,0
50000	0,00049 ± 10%	170,0

nur beschränkte Gültigkeit haben. Tabelle 20 gibt die ermittelten Grössen von a/b, a und b für die verschiedenen Nitrocellulosen.

Varieren wir die Masse (also auch das Volumen) eines Teil-

chens bei gleichbleibendem D_o, so zeigt sich das erstaunliche Ergebnis, dass wohl die Grössen a/b und b beträchtliche Abweichungen erfahren, dass aber die berechnete Länge des Teilchens (L= 2a) sozusagen konstant bleibt. Aendern wir für die Nitrocellulose 460000 das Molekulargewicht von 300000 bis 7000000, wenn D_o = 4,6 bleibt, so ergeben sich folgende Dimensionen (s. Tabelle 21).

Tabelle 20. Dimensionen der Nitrocellulosen.

Molekulargewicht:	460000	280000	160000	96000	50000
a/b	242	249	166	126	111
a	1810 ±180 Å	1530 ± 100Å	985 ±50Å	694 ± 20Å	514 ± 30Å
b	7,47 ± 0,5 Å	6,36 ± 0,25Å	5,94 ± 0,15Å	5,44 ± 0,10Å	4,63 ± 0,15 Å

Tabelle 21. Dimensionen eines Teilchens bei Variation des Molekulargewichts.

Molekulargewicht	Volumen	a/b	a	b
300000	277000 $Å^3$	305	1830	6,01 Å
460000	425000 "	242	1810	7,47 Å
700000	648000 "	192	1780	9,28 Å

Wir dürfen auf Grund dieser Ergebnisse ohne Zweifel die ermittelten Längen der Teilchen für den Zeitpunkt der Messung als definitiv ansehen. Eine grosse Aenderung des Molekulargewichts beeinflusst diese Länge ja noch weit innerhalb der Fehlergrenze, welche bei der Bestimmung von D_o auftritt.

Es liegt nun nahe, auch hier die gefundenen Längen in Vergleich zu setzen zu den aus Viskositätsmessungen ermittelten.

Dabei muss man sich aber bewusst bleiben, dass diese mit dem Molekulargewicht varieren, falls dieses bei Neubestimmungen wesentliche Aenderungen erfährt. Das gleiche gilt für die aus dem Molekulargewicht und der Länge der Teilchen berechneten Maximalwerte. Diese Werte sind in Tabelle 22 zusammengestellt. In der Figur 40 sind sie in Abhängigkeit des Polymerisationsgrades aufgetragen.

Tabelle 22. Viskosimetrisch ermittelte und aus dem Molekulargewicht und der Länge der Glucoseeinheit berechnete Dimensionen.

Molekulargewicht.	berechnet			viskosimetrisch.		
	a/b	a	b	a/b	a	b
460000	955	4455 Å	4,77 Å	560	3160 Å	5,65 Å
280000	570	2720 "	" "	420	2220 "	5,28 "
160000	320	1528 "	" "	310	1495 "	4,82 "
96000	195	930 "	" "	226	1020 "	4,42 "
50000	102	485 "	" "	160	656 "	4,09 "

Den viskosimetrischen Berechnungen wurden die η_{sp}/c Werte von Fivian zugrunde gelegt, die aber auf Cyclohexanon als Lösungsmittel umgerechnet wurden. Die durch Neumessungen gefundenen Aenderungen der η_{sp}/c Grenzwerte wurden nicht berücksichtigt.

Eine genauere Diskussion dieser Resultate erübrigt sich wegen des äusserst unbestimmten Molekulargewichts. Da auch der Molekülbestand der Nitrocelluloselösungen nicht konstant bleibt, wenigstens für die höhermolekularen Substanzen, gelten die gefundenen Werte von D_o und $L = 2a$ nur in einem gewissen Zeitintervall. Eine Neumessung der Doppelbrechung nach einiger Zeit müsste, wie

bei der Viskosität deutliche Differenzen aufdecken.

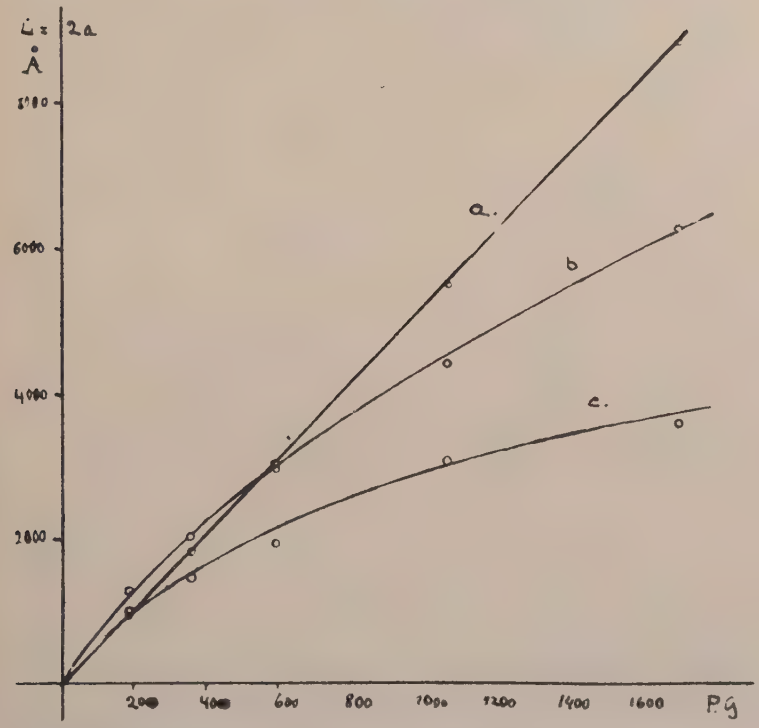

Fig.40. Dimensionen der Nitrocellulosen in Abhängigkeit des Polymerisationsgrades.
a) maximal berechnete Länge.
b) Viskosimetrisch bestimmte Länge
c) Optisch bestimmte Länge.

Trotz dieser Unbestimmtheit können im allgemeinen doch dieselben Folgerungen gezogen werden wie bei den Methylcellulosen. Die Form unserer Teilchen ist langgestreckt und leicht gewellt. Auffallend ist das Zusammenfallen der Werte für D_o bei Methyl- und Nitrocellulosen auf ungefähr dieselbe Kurve, wenn wir sie in Funktion des Polymerisationsgrades auftragen.

Dies ist dadurch bedingt, dass das Volumen der methylierten und nitrierten Glucoseeinheit in Lösung kaum voneinander verschieden sind. (Methylcellulose / Nitrocellulose = 1: 1,09) (s. Fig.41).

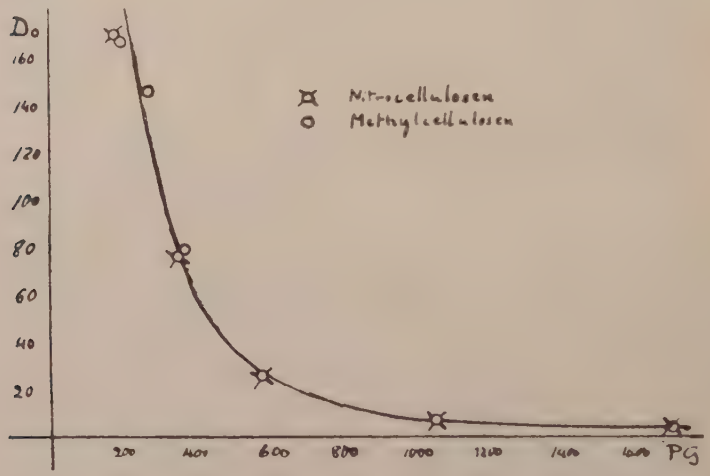

Fig.41. Diffusionskonstanten D_o von Methyl- und Nitrocellulosen in Funktion des Polymerisationsgrades.

Dasselbe gilt auch in Bezug auf die berechneten Teilchenlängen (Fig. 42.). Dabei dürfen von den Nitrocellulosen nur diejenigen mit dem Molekulargewicht 50000 und 96000 zum Vergleich herangezogen werden, da dieselben keinen oder wahrscheinlich nur einen geringen Abbau erfahren haben.

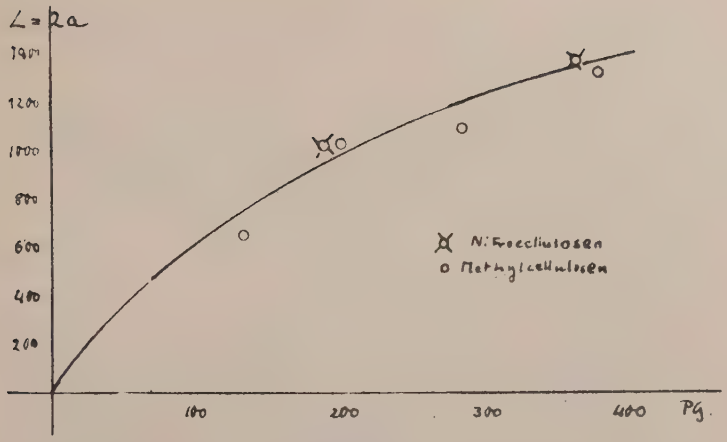

Fig.42. Dimensionen von Methyl-und Nitrocellulosen in Funktion vom Polymerisationsgrad.

b. Stärke der Doppelbrechung.

Die Doppelbrechung der Nitrocellulosen war, wie oben schon erwähnt, in jedem Fall negativ. Wie die Figur 43 zeigt war auch bei den hochmolekularen Nitrocellulosen (460000) $n_\gamma - n_\alpha$ bis zu hohen Gradienten proportional zu $G.\eta$. (η_{eff})

Es ist daher im untersuchten Gebiete $\frac{n_\gamma - n_\alpha}{G.\eta}$ für eine Konzentration konstant. Für die verschiedenen Nitrocellulosen sind die ermittelten Werte in Tabelle 23 zusammengestellt.

Die Werte von $\frac{n_\gamma - n_\alpha}{G.\eta}$ wurden in Figur 44 gegen die Konzentration aufgetragen. Durch Ziehen der Tangenten an diese Kurven im Ursprung erhalten wir die Grenzwerte $\lim \frac{n_\gamma - n_\alpha}{G.\eta.N}$ ($N \to 0$). Diese sind in Tabelle 23 in der fünften Spalte eingetragen. Die letzte Spalte enthält die optischen Grössen $O = \frac{n_\gamma - n_\alpha}{G.\eta.N}.D_o$.

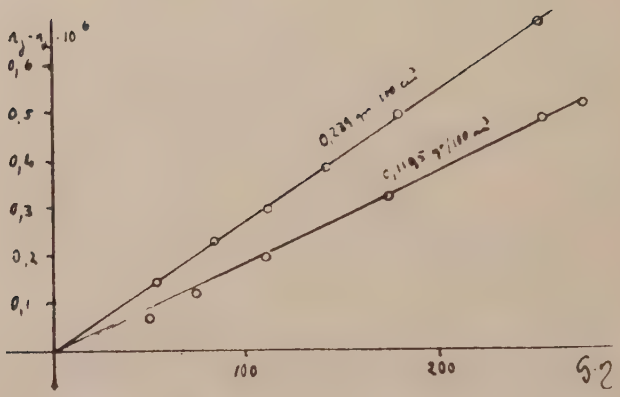

Fig. 43. Abhängigkeit der Doppelbrechung von G.η in zwei Konzentrationen.(Nitrocellulose 460000)

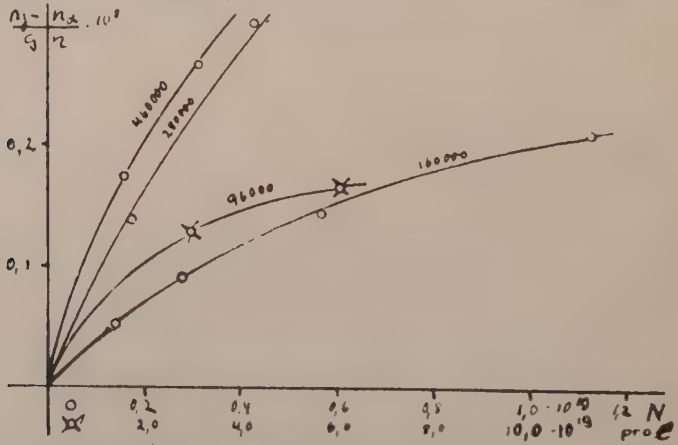

Fig. 44. Bestimmung der Grenzwerte $\frac{n_\gamma - n_\alpha}{G.\eta .N}$.

Diese Grössen ($\frac{n_\gamma - n_\alpha}{G.\eta .N}$ und 0) sind in der folgenden Figur (Fig.45) in Abhängigkeit des Molekulargewichts aufgetragen.

Tabelle 23. Doppelbrechung und optische Grössen O der Nitrocellulosen.

Molekulargewicht.	c in gr pro 100cm^3	N/l .10^{-19}	$n_\gamma - n_\alpha / G.\eta$	$\lim \frac{n_\gamma - n_\alpha}{G.\eta.N}$	0.10^{27}
460000	0,239	0,315	$0,268.10^{-8}$	$1,80.10^{-27}$	8,30
	0,1195	0,158	0,175 "		
280000	0,0815	0,176	0,139 "	$1,1\ .10^{-27}$	8,35
	0,200	0,431	0,323 "		
160000	0,295	0,133	0,210 "	$0,44.10^{-27}$	11,9
	0,148	0,567	0,145 "		
	0,074	0,283	0,0912 "		
	0,037	0,1415	0,052 "		
96000	0,968	0,110	0,166 "	$0,13.10^{-27}$	9,9
	0,484	3,055	0,129 "		
50000	Aus Messungen von H.Mosimann in Strassburg zu berechnet.				6,5

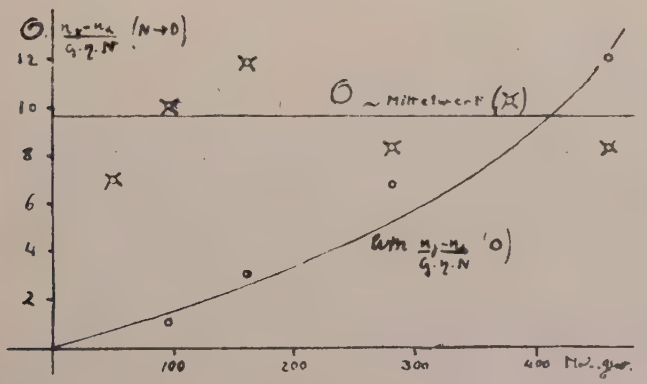

Fig. 45. Optische Grösse O in Abhängigkeit vom Molekulargewicht. und $\lim \frac{n_\gamma - n_\alpha}{G.\eta.N} (N \to 0)$

Diskussion:

a. Die Schwankungen von O um einen Mittelwert von ca. 10.10^{-27} sind ziemlich bedeutend. Dies lässt sich aus der Ungenauigkeit der Molekulargewichtsbestimmung, sowie derjenigen von D_o und des Grenzwertes $\lim \frac{n_\gamma - n_\alpha}{G.\eta.N}$ gut verstehen. Die Grössenordnung kann immerhin als gesichert angenommen werden.

Das Ergebnis entspricht im Grossen und Ganzen dem bei den Methylcellulosen gefundenen. O kann auch in erster Annäherung als konstant und von den geometrischen Dimensionen der Teilchen unabhängig angenommen werden. Die Grösse ist daher durch die optischen Verhältnisse des Grundmoleküls allein bestimmt. Der Unterschied zu den Methy-lcellulosen muss daher deutlich aus dem Zahlenwert von O zu ersehen sein.

Methylcellulosen: $O = 16.10^{-27}$, Doppelbrechung positiv.

Nitrocellulosen : $O = 10.10^{-27}$, Doppelbrechung negativ.

b. Eine eingehende Besprechung beansprucht ein Vergleich zwischen dem Verlauf der Doppelbrechung in Funktion von $G.\eta$ und demjenigen des Auslöschwinkels (Fig. 46 und 47). Theoretisch sollte die Abhängigkeit der Doppelbrechung von $G.\eta$ analog der von φ sein. Bei $G.\eta$ Werten, für die der Winkel φ praktisch gleich 90^o ist, sollte auch die Doppelbrechung nicht mehr ansteigen. Andererseits dürfte Proportionnalität zwischen $G.\eta$ und $n_\gamma - n_\alpha$ nur bestehen, solange φ nahe bei 45^o ist.

Aus den beiden Figuren 46 und47 ist nun deutlich zu ersehen, dass dies nicht der Fall ist.

Wir haben schon früher festgestellt, dass $n_\gamma - n_\alpha$ bis zu sehr hohen Werten von $G.\eta$ linear ansteigt. Bei der untersuchten Nitrocellulose 460000 erfolgt ein Umbiegen für die Konzentration 0,1195 gr/100 cm^3 erst bei einem Wert von $G.\eta$ von

ca. 500. In den andern Fällen ist die Grenze der Proportionalität zwischen $n_\gamma - n_\alpha$ und G.η bei unsern Messungen nicht erreicht worden.

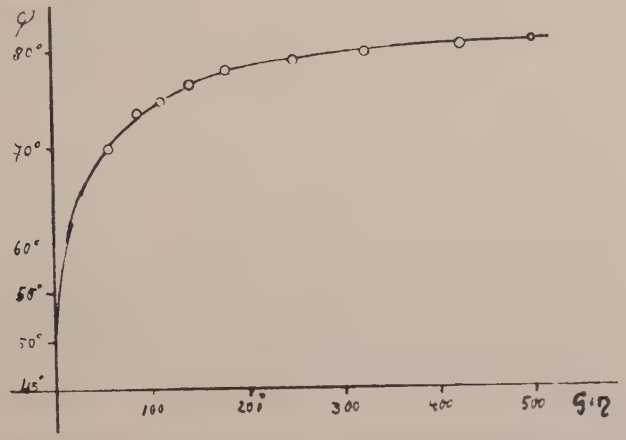

Fig. 46 Abhängigkeit von φ von G.η (Nitrocellulose 460000)

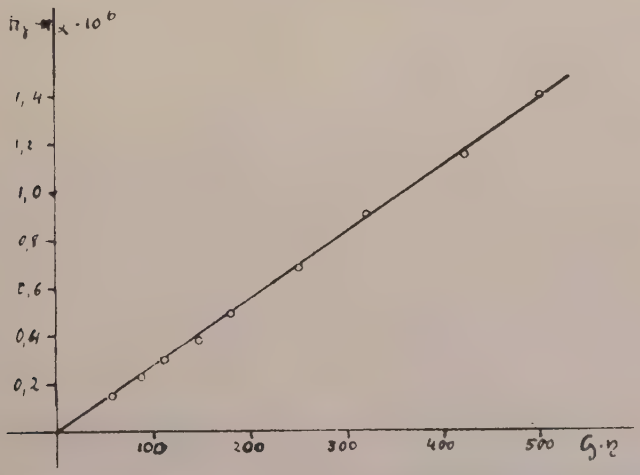

Fig 47. Abhängigkeit von $n_\gamma - n_\alpha$ von G.η (Nitrocellulose 460000)

Da bei andern Substanzen (Na-Thymonucleinat, Viruslösung) der Verlauf der beiden Kurven ein analoger ist, muss hier ein besonderer Effekt vorliegen. Eine plausible Deutung der vorliegenden Anomalie soll im Folgenden gegeben werden.

Wenn wir annehmen, dass die Nitrocellulosemolekeln beim Strömen nicht nur orientiert, sondern auch gestreckt werden, muss diss zur Folge haben, dass die Doppelbrechung stärker ansteigt als bei blosser Orientierung. Ein Streckungseffekt an Polystyrolen wurde auf Seite 47 erwähnt. (s.auch R.Signer und Ch.Sadron[43]). Erfolgt die Streckung nicht plötzlich, wie dort, sondern allmählich, so müssen Effekte auftreten, wie wir sie experimentell festgestellt haben. Dass die resultierenden Doppelbrechungskurven linear ansteigen, muss als Zufall angesprochen werden.

Hand in Hand mit der zunehmenden Doppelbrechung wird bei Streckung der Moleküle auch die Orientierung zunehmen. Dies ist aber mangels der nötigen Grundlagen experimentell nicht bestimmbar.

Diese Ergebnis stellt eine wertvolle Stütze unserer Hypothese dar, wonach die Nitrocellulosemolekeln in Lösung nicht vollkommen gestreckt, sondern in leicht gewellten Formen vorliegen.

Na.-THYMONUCLEINAT.

An Nucleinsäuren sind sehr viele chemische Untersuchungen ausgeführt worden. Diese beziehen sich vor allem auf die Strukturermittlung . Ueber das Molekulargewicht sind wenig Beobachtungen gemacht worden. Häufig wird die Ansicht vertreten, das Nucleinsäuremolekül sei ein Tetranucleotid. Während der konstitutionelle Bau eines Nucleotids (Phosphorsäure - Zucker - Purin- oder Pyrimidinbase) restlos aufgeklärt ist, bestehen noch verschiedene Anschauungen über die Art der Verknüpfung der einzelnen Nucleotide zum Polynucleotid. Diskutiert werden die beiden Formeln von Levene (a.) und Thannhauser (b.)

a.	b.
Phosphorsäure - Pentose - Base	Phosphorsäure - Pentose - Base
Phosphorsäure - Pentose - Base	Phosphorsäure - pentose - Base
Phosphorsäure - Pentose - Base	Phosphorsäure - Pentose - Base
.	.
.	.
.	..
.	.

Erst kürzlich wurden Viscositäts und Strömungsdoppelbrechungsmessungen an Na.-Thymonucleinat gemacht. (R.Signer, T.Caspersson und E.Hammarsten)[65]. Diese beweisen, dass es sich auch hier um eine hochmolekulare Substanz handelt vom Typus der Fadenmoleküle. Das Molekulargewicht wurde auf 500000 - 1'000000 geschätzt, das Achsenverhältnis a/b auf ca. 300.

Vorläufige Resultate ultrazentrifugaler Messungen von K.O. Pedersen (s. Die Ultrazentrifuge[2] S. 403.) ergeben ein Molekulargewicht von 200000, eine Sedimentationskonstante von

$10,5.10^{-13}$, sowie einen Dissymmetriefaktor von 2,5.

Bei der grossen Empfindlichkeit der Strassburger Apparatur musste es gelingen, in äusserst verdünnter Lösung und bei sehr kleinen Gradienten Messungen zu machen. Die Diffusionskonstante der Orientierung D_o, welche so genau zu bestimmen wäre, würde gestatten, genauere Aussagen über die Dimensionen und das Molekulargewicht des Natrium-Thymonucleinats zu machen. Dies war denn auch der Fall. In einer Lösung von ca 0,05 gr/100 cm^3 konnte hinunter bis zu Geschwindigkeiten von 1 Umdrehung/Min. gemessen werden, was einem Geschwindigkeitsgradienten von ~ 10 entspricht.

A. Viskositätsmessungen.

Die folgende Tabelle 24 gibt vorerst die Viskositätswerte der Untersuchten Lösungen. Ein Ansatz von 0,0235 gr in 50 cm^3 wurde 2 und 8 Mal verdünnt. Zu einem Teil der 1:2 verdünnten Lösung wurde 1 % NaCl als Dispersionsmittel zugefügt und auch diese Lösung gemessen.

Tabelle 24. Viskositätswerte von Na-Thymonucleinatlösung.

Konzentration	η_{sp}	η_{sp}/c c in gr/cm^3	η_{abs} H_2O = 0,0101
0,047 gr/100 cm^3	1,23	2620	0,0225
0,0235" "	0,347	1480	0,0136
0,0059" "	0,038	645	0,0105
0,0235"+ 1% NaCl	0,135	575	0,0115

Wie man sieht, ist die mit NaCl versetze Lösung bedeutend weniger viskos als die rein wässrige gleicher Konzentration. Die gleiche Beobachtung war schon früher gemacht worden, wie die folgenden von Prof.R.Signer gefundenen Resultate deutlich zeigen. (s. Tabelle 25).

Tabelle 25. Viskosität von Na-Thymonucleinatlösungen (0,0357 gr pro 100 cm^3) bei verschiedenen NaCl Konzentrationen.

gr NaCl/Liter	η_{sp}	η_{sp}/c
0	0,610	1710
2,0	0,242	678
10,0	0,232	650
50,0	0,232	650

Da Na-Thymonucleinat eine heteropolare Verbindung ist, handelt es sich hier wie bei Eiweisslösungen um eine Aufhebung des elektroviskosen Effektes durch Neutralsalzzusatz. Dieser ist bei Zugabe von 10,0 gr NaCl /Liter vernichtet, da bei weiterer Steigerung des NaCl-Gehaltes η_{sp} konstant bleibt.

Aus den η_{sp}/c - Werten der Lösungen von 0,0235 gr (Tabelle 24) und 0,0357 gr Substanz (Tabelle 25) mit 1,00 gr NaCl in 100 cm^3 Lösung lässt sich der Grenzwert $\lim \eta_{sp}/c$ (c wird zu 0) mit einiger Sicherheit ermitteln. Wie Figur 48 zeigt scheinen auch die η_{sp}/c Werte der rein wässrigen Lösungen demselben Grenzwert zuzustreben.

Das partielle spezifische Volumen v_{sp} wurde aus Dichtemessungen zu 0,66 bestimmt. Aus diesem Wert sowie aus dem Grenzwert von η_{sp}/c (ca 400) lässt sich das Achsenverhältnis a/b der Teilchen berechnen. (s. Gleichung X. S.26). Es beträgt viskosimetrisch $a/b = 200 \pm 10\%$.

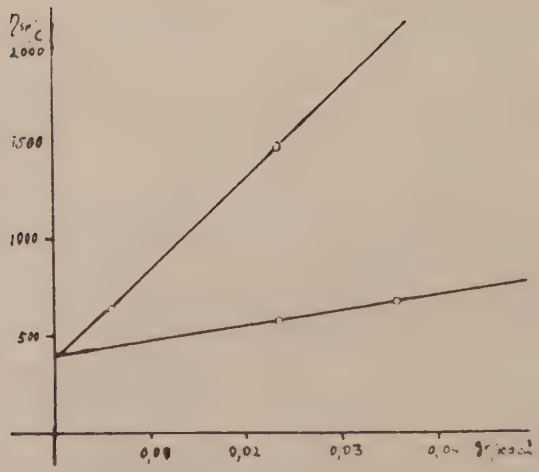

Fig.48. Viskositätswerte der Na-Thymonucleinatlösungen.

B. Doppelbrechungsmessungen.

Die Doppelbrechung war in jedem Fall negativ. Daraus kann gefolgert werden, dass die grösste Polarisierbarkeit senkrecht zur Längsachse der Teilchen, also in Richtung der auch sonst stark lichtbrechenden Purin- oder Pyrimidinkerne liegt.

a. Orientierungswinkel.

Wie wir in Fig.49 sehen, liegen die Punkte für die Lösungen mit 0,0059 und 0,0235 gr/100 cm^3 ungefähr auf derselben Kurve, während die Ausgangslösung (0,0480 gr/100 cm^3) bedeutend stärkere Orientierung aufweist. Die Lösung von 0,0235 gr bei Gegenwart von 1 gr NaCl/loo cm^3 zeigt noch etwas geringere Auslöschwinkel als

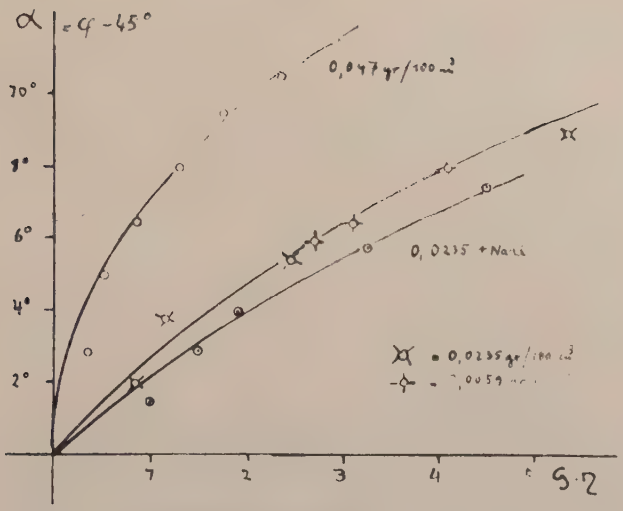

Fig.49. Orientierungskurven der Na-Thymonucleinatlösungen.

die beiden verdünnten wässrigen Lösungen.

Dieses Verhalten spiegelt sich in den Werten für die Diffusionskonstante D_0 wieder, die genau wie bei den Methyl- und Nitrocellulosen ermittelt wurde. (S. Tabelle 26.)

Tabelle 26. D_0 der Na.-Thymonucleinatlösungen.

gr/100 cm³	lim. /G.	D_0
0,047	0,16	0,52
0,0235	0,045	1,85
0,0089	0,045	1,85
0,0235 + 1% NaCl	0,041	2,03

Zur weiteren Bestimmung der Teilchendimensionen fehlt uns die genauere Kenntnis des Molekulargewichts. Wir können aber

folgende Umwege beschreiten.

1. Unter Annahme des von K.O. Pedersen bestimmten Molekulargewichts von 200000 lässt sich die Berechnung durchführen. Wir erhalten unter Verwendung von $D_0 = 2,03$ folgende Werte für die Dimensionen.

$a/b = 540$ $\quad a = 2470$ Å $\quad b = 4,58$ Å

Hiezu kann folgende Bemerkung gemacht werden: Der aus dem gleichen Molekulargewicht und der Sedimentationskonstanten ermittelte Dissymmetriefaktor beträgt 2,5. Nach Gleichung III. S.20 erspricht diesem ein Achsenverhältnis von a/b = 35. Der Unterschied gegenüber den optischen Messungen ist derart gross, dass mit dieser Grundlage unseren Berechnungen keine Bedeutung beigemessen werden kann. Wir können höchstens den Schluss ziehen, dass das von K.O. Pedersen bestimmte Molekulargewicht viel zu klein ist und daher auch der Dissymmetriefaktor zu niedrig berechnet wurde. Es kann aber auch sein, dass das Material bei beiden Untersuchungen nicht dasselbe war.

2. Wir können aus dem viskosimetrisch ermittelten a/b = 200 und $D_0 = 2,03$ das Volumen v berechnen. (Auflösung der Gleichung XV. S.38 nach v). Wir erhalten v = 1345000 $Å^3$, a = 2290 Å , b = 11,45Å. Aus v und $v_{sp} = 0,66$ lässt sich auch das Molekulargewicht berechnen. Molekulargewicht = 1235000.

Interessant ist, dass die unter 1 und 2 berechneten Teilchenlängen auf 10% genau übereinstimmen, trotz völlig verschiedenem Molekulargewicht. Es bestätigt sich auch hier, dass einer gefundenen Diffusionskonstante eine bestimmte Teilchenlänge entspricht, fast unabhängig von der Grösse des Volumens. Die optisch bestimmte Teilchenlänge $L = 2a = 4700$ Å $\pm$ 10% kann als sicher angesehen werden.

Im Grossen und Ganzen sind durch vorliegende Messungen die Angaben von R.Signer, T. Caspersson und E. Hammarsten bestätigt worden.

Was die bedeutend stärkere Orientierung, also kleinere Diffusionskonstante der höchst konzentrierten Lösung betrifft, so deutet sie auf grössere Teilchenlänge, also auf Aggregation hin. Die berechnete Länge von ca 7500 Å entspricht dem 1,5 fachen derjenigen der freien Teilchen.

b. Stärke der Doppelbrechung.

Fig.50 gibt für die verschieden stark konzentrierten Lösungen die Stärke der Doppelbrechung in Abhängigkeit von G.η . Die Doppelbrechung der NaCl-haltigen Lösung ist geringer als diejenige der gleichkonzentrierten salzfreien Lösung. Bei den rein wässrigen Lösungen steigt $n_\gamma - n_\alpha$ für ein bestimmtes G.η . stärker an als linear zur Konzentration.

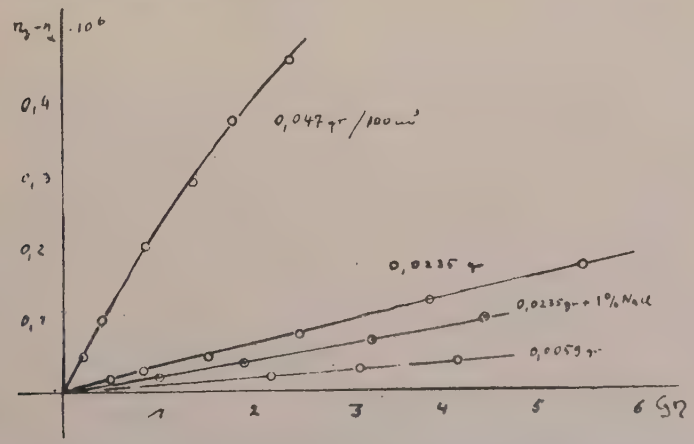

Fig.50. Stärke der Doppelbrechung der Na-Thymonucleinatlösungen.

Dies steht im Gegensatz zu den bei den Cellulosederivaten gefundenen Verhältnissen. Der Grund dafür liegt im Vorhandensein von ionogenen Makromolekülen und ihrer Eigenschaft in höher konzentrierten Lösungen Aggregate zu bilden.

Die Uebereinstimmung zwischen optischem und viskosimetrischem Verhalten ist befriedigend. Alle Messungen bestätigen den Unterschied von Neutralsalzhaltiger und rein wässriger Lösung. Deren Effekte sind bei gleicher Konzentration in jedem Fall die stärkeren. Die optischen Ergebnisse vor allem lassen darauf schliessen, dass es sich um Aggregationserscheinungen handelt, ähnlich wie bei den Gelatinelösungen.

V I R U S L O E S U N G E N .

Strömungsdoppelbrechungsmessungen an Lösungen von Tabakmosaikvirus und Kartoffel-X-Virus wurden im chemischen Laboratorium der Universität Bern im Frühjahr 1939 ausgeführt [66]. Es zeigte sich, dass Viruslösungen für diese optischen Messungen als ideal zu bezeichnen sind.

1. Die Lösungen lassen sich in so grosser Verdünnung messen, (bis 1 mg Trockensubstanz im Liter) dass jede gegenseitige Beeinflussung der Teilchen ganz vernachlässigt werden kann. Auch die Viskosität der Lösung ist praktisch gleich derjenigen des Wassers als Lösungsmittel. Aus diesem Grund erhält man für alle Konzentrationen (0,0004 - 0,008 gr /Liter) ein und dieselbe Orientierungskurve.

2. Die Werte für $n_\gamma - n_\alpha$ sind für diese geringen Konzentrationen noch ausserordentlich gross und steigen vollkommen proportional mit der Konzentration an. In diesem Fall können dynamooptische Messungen auch zu Konzentrationsbestimmungen verwendet werden. Es sollte versucht werden, mit der Starssburger Apparatur die Orientierungskurve in der Nähe des O-Punktes , d.h. bei äusserst kleinen Werten von G.η zu bestimmen. Aus der Ermittlung der Diffusionskonstanten dürfte sich ähnlich wie bei Thymonucleinat eine Angabe über das Molekulargewicht machen lassen. Dieses konnte bis jetzt nicht eindeutig ermittelt werden. (G. Kausche, E. Pfankuch und H. Ruska [67]) .

Fig. 51. zeigt, dass noch für äusserst kleine Werte von G.η die Orientierungskurve aufgenommen werden konnte. Aus dem

für $\alpha/G.\eta$. ermittelten Grenzwert von 1,45 berechnet sich die Diffusionskonstante der Orientierung D_o zu 0,0575.

Zur Berechnung des Achsenverhältnisses kennen wir die Grösse des Teilchendurchmessers d, welcher sowohl röntgenographisch, wie mit dem Elektronenmikroskop zu 150 Å bestimmt wurde. Aus D_o und $b = d/2$, kann sowohl a/b wie die Teilchenlänge L = 2a ermittelt werden. In unserem Fall ist a/b = 93 und L = 14000 Å. Die optisch ermittelte Länge liegt also zwischen dem mit Hilfe des Elektronenmikroskops gemessenen Minimallängen von 3000 Å und Maximallängen von 18000 Å. Das Molekulargewicht berechnet sich in diesem Fall zu ca 220 Millionen.

Die Teilchen von 3000 Å sind in den elektronen-optischen Messungen die zahlreichsten.

Zu diesem Ergebnis können folgende Bemerkungen gemacht werden.

1. Die Lösung, die in Strassburg gemessen wurde, war nicht mehr ganz frisch. Eine kleine Trübung musste vor der Messung abfiltriert werden. Es ist deshalb möglich, dass die Teilchen z.T. schon in aggregiertem Zustand vorhanden waren. Die Aggregation scheint beim Tabakmosaikvirus bevorzugt in der Längsrichtung zu erfolgen, wie die Elektronen-optischen Resultate besagen.

2. Es wäre auch denkbar, dass die mit dem Elektronenmikroskop gemessenen Teilchen von 3000 Å Bruchstücke der ursprünglichen Molekeln darstellen.

3. Bei Polydispersität ergibt die optische Messung natürlich einen Mittelwert, der wohl eher in der Nähe der grösseren Teilchen liegt, sodass man die Uebereinstimmung zwischen strömungsoptischem und elektronenmikroskopischem Befund als befriedigend

bezeichnen kann.

Eine Polydispersität, wie bei den Celluloseacetaten gefunden wurde, liegt nicht vor. Dort waren zwei Teilchensorten vorhanden, deren Massen sich ausserordentlich stark unterschieden. Dies zeigte sich in einem Maximum in der Auslöschwinkelkurve. Hievon ist bei den Viruslösungen nichts angedeutet.

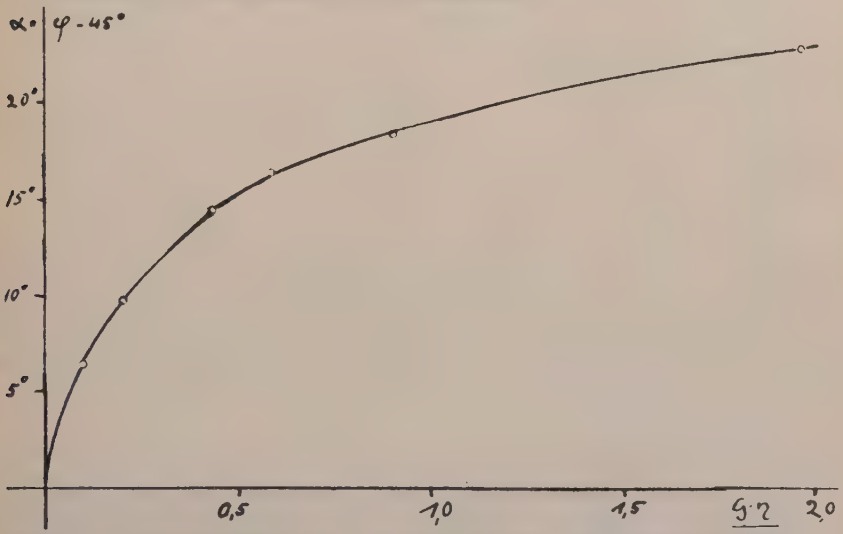

Fig.51. Orientierungskurve einer Viruslösung.bei kleinen Werten von G.η.

Genauere Ergebnisse werden erst bei systematischen Messreihen zu erwarten sein.

Die Orientierungskurve wurde nicht nur bei kleinen Werten, von G.η untersucht, sondern bis zum berechneten Turbulenzeintritt bei einem Gradienten von ca 25000 (s. Fig. 52.). Auch diese sehr hohe Richtkraft genügte noch nicht, um die Teilchen vollkommen zu orientieren. Der höchste Wert von φ betrug ca 86°.

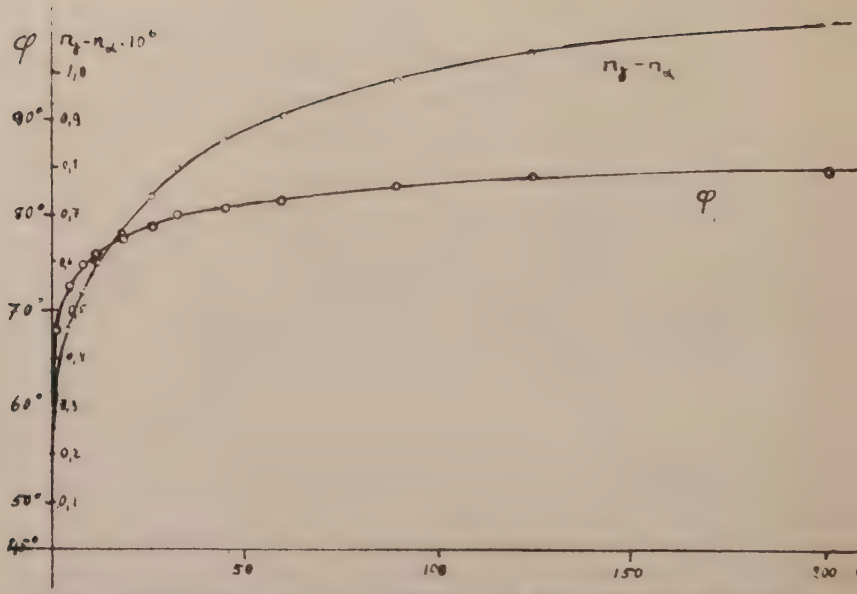

Fig.52. Orientierungskurve und Stärke der Doppelbrechung einer Viruslösung bei sehr hohen Gradienten.

Die Kurve von $n_\gamma - n_\alpha \sim G.\eta$ verlief, wie es die Theorie fordert, annähernd adaequat mit der Orientierungskurve (s.Fig.52) Ein linearer Anstieg wie bei den Cellulosederivaten wurde nicht gefunden. Ein merklicher Streckungseffekt kann also nicht vorliegen. Die Teilchen sind daher, wie schon die elektronenmikroskopischen Bilder zeigen, vollkommen gestreckte Stäbchenmoleküle.

Zusammenfassung.

Im theoretischen Teil dieser Arbeit wurde ausgeführt, wie es gelingt mit Hilfe verschiedener Methoden einen Einblick in die Form gelöster Makromoleküle zu erhalten. Als besonders geeignete Methode erwies sich die Untersuchung der Strömungsdoppelbrechung.

Experimentelle Messungen wurden an verschiedenen organischen Makromolekülsystemen ausgeführt.

A. Gelatine.

a. Handelsgelatine : Es wurde auf optischem Wege bestätigt, dasd Gelatinelösungen äusserst komplizierte Systeme darstellen, deren Teilchenbestand von mannigfaltigen Bedingungen abhängig ist. (Temperatur, Lösungsmittel etc.).

Die auftretenden Komplikationen liessen sich auf zwei Hauptursachen zurückfü hren.

1. Das Ausgangsmaterial ist inhomogen.Es weist von Blatt zu Blatt verschiedene Eigenschaften auf.

2. Die Lösungen enthalten auch in geeigneten Lösungsmitteln (z.B. 4m Harnstofflösung) nur unter gewissen Bedingungen die Teilchen in molekulardispersem Zustand. Im allgemeinen treten Aggregations- und Deggregationserscheinungen auf.

b.Abgebaute,fraktionierte Gelatine: In verdünnten Lösungen waren die dynamo-optischen Effekte äusserst gering, während bei grösseren Konzentrationen, diese zu Komplikationen führten.

c. Wenn auch keine nähern Aussagen gemacht werden können, konnte festgestellt werden, dass Gelatine längliche Teilchen besitzt,

die im Allgemeinen aber nur geringe Anisodiametrie aufweisen.

B. Cellulosederivate.

Untersuchungen an polymerhomologen Reihen von Methyl- und Nitrocellulosen ergaben folgende Resultate.

1. Aus den Orientierungskurven der Lösungen liessen sich die Diffusionskonstanten der Orientierung bestimmen (D_o). Diese stehen in Beziehung zum Achsenverhältnis der gelösten Teilchen. Da, wo das Molekulargewicht bekannt ist, können sie zur Bestimmung der absoluten Teilchendimensionen herangezogen werden. (Methylcellulosen). Ist das Molekulargewicht nicht bekannt, so lässt sich mit einiger Sicherheit doch die absolute Teilchenlänge L = 2a angeben.(Nitrocellulosen).

2. Auf optische Weise ermittelte Dimensionen stimmen gut mit denjenigen überein, welche auf andere Weise (Viskosität, Ultrazentrifuge) bestimmt wurden.

3. Aus den gefundenen Resultaten geht hervor, dass die Moleküle der Methyl - und Nitrocellulosen in Lösung als fast gestreckte, biegsame Stäbe vorliegen. Leichtgewellte Formen lassen sich mit allen Messergebnissen in Uebereinstimmung bringen.

4. Aus der Stärke der Doppelbrechung lässt sich eine optische Grösse O ermitteln, welche für ein System (Substanz + Lösungsmittel) charakteristisch ist. Diese scheint innerhalb einer polymerhomologen Reihe konstant und nur von der optischen Konfiguration des Grundmoleküls abhängig zu sein.

C. Na- Thymonucleinat.

Die ausgeführten Messungen bestätigen die Auffassung, dass

Na- Thymonucleinat eine hochpolymere Substanz von sehr hohem Molekulargewicht ist. Dieses wurde auf Grund der erhaltenen Resultate geschätzt, und die absolute Länge der Einzelteilchen bestimmt.

D. Tabak - Mosaikvirus.

Die strömungsoptischen Ergebnisse stimmen mit den elektronenmikroskopischen Messungen sehr gut überein, auch was die berechnete Teilchenlänge anbelangt.

Literaturverzeichnis.

1.) J.M.Burgers, "Second Report on Viscosity and Plasticity"

2.) The Svedberg und K.O.Pedersen, "Die Ultrazentrifuge"

3.) R.Signer und H.Gross, Helv.XVII (1934) 59

4.) R.Signer und J.Liechti Helv.XXI (1938) 530

5.) Diss. P.v.Tavel, Bern (1939)

6.) H.Staudinger und G.v.Schulz B.68 (1935) 2320

7.) G.V.Schulz, Z.phys.Chem.A158,159,160

8.) A.Dobry, J.de chim.phys. 32 (1935) 46, 50

9.) " Koll.Z.81 (1937) 191

10.) S.R.Carter und B.R.Record, J.chem.Soc. (1939) 660

11.) F.Perrin, J.de Phys .,VII (1936) 11

12.) A.Polson, Koll.Z.83 (1938) 173

13.) " Koll.Z.87 (1939) 149

14.) " Koll.Z.88 (1939) 51

15.) H.Staudinger,"Die hochmolekularen organischen Verbindungen"

16.) R.Signer und P.v.Tavel, Helv.XXI (1938) 535

17.) W.Kuhn, Z.f.phys.Chem. A.161 (1932) 1, 427, Koll.Z.62 (1933)26

18.) R.Eisenschitz, Z.f.phys.Chem. A.158(1932)85, 163(1933) 133

19.) A.Dobry J.de chim phys. 31 (1934) 568

20.) E.P.Irany, J.Am.chem.Soc. 60 (1938) 2106, 61 (1939) 1734

21.) W.Pauli und E.Valko, "Kolloidchemie der Eiweisskörper".

22.) H.Nitschmann Helv.XXI (1938) 315

23.) P.Boeder Z.f.Physik 75 (1932) 258

24.) G.Jeffery, Proc.Roy.Soc.London A.102(1922/23) 171

25.) E.Guth Koll. Z.74 (1936) 147

26.) Ch.Sadron, J.chim.phys. 36 (1939) 78

27)) " unveröffentlicht.

28.) A.Peterlin und H.A.Stuart Z.f.Physik 112 (1939) 1

29.) Ch.Sadron J.de Phys.VII (1936) 263

30.) " J.de Phys.VIII (1937) 481

31.) " J.de Phys.IX (1938) 381

32.) " und H.Mosimann J.de Phys. IX (1938) 384

33.) " Schweizer Archiv 3 (1937) 8

34.) A.Peterlin und H.A.Stuart Z.f.Physik 112 (1939) 129

35.) Y.Björnståhl, J.opt.Soc.Am.29 (1939)201

36.) R.Signer und H.Gross Z.f.phys.Chem.A.165 (1933) 161

37)) G.J.Taylor,Phil.Trans.A.232 (1923) 289

38.) W.Buchheim und H.A.Stuart Z.f.Physik 112 (1939) 407

39.) R.Signer Trans.Faraday Soc.XXXI (1936) 296

40.) Ch.Sadron, H.Mosimann und A.Bonot J.chim.phys.36(1939) 78

41.) R.Signer Z.phys.Chem.A.150 (1930?)257

42.) R.Signer Helv.XIX (1936) 897

43.) R.Signer und Ch.Sadron Helv.XIX (1936) 1324

44.) F.Opderbeck Diss.Bonn (1938)

45.) G.Boehm und R.Signer Helv.XIV (1931) 1370

46.) H.Guggisberg Diss.Bern (1940)

47.) D.Vorländer und R.Walter Z.phys.chem. A.118 (1925) 1

48.) " und U.Kirchner Z.phys.chem. 152 (1931) 47

49.) " und J.Fischer B.65 (1932) 1756

50.) " und P.Specht Z.phys.Chem.A.178 (1937) 93

51.) H.Mosimann Diss.Bern (938)

52.) K.Krishnamurti und The Svedberg J.Am.chem.Soc.52(1930) 2897

53.) W.Lansing und E.Kraemer J.Am.chem.Soc.57 (1935) 1369

54.) G.V.Schulz Z.f.Elektrochem.43 (1937) 479

55.) J.Katz und J.Wienhoven R.trav.chim.Pays-Bas 52 (1933) 36

56.) E.Sanigar, L.Krojci und E.Kraemer J.Am.chem.Soc.60(1938)757

57.) R.Signer und H.Gross Helv.XVII (1934) 335

58.) " " " Helv.XVII (1934) 726

59.) H.Staudinger und E.Husmann A.527 (1937) 195

60.) " " " B.71 (1938) 1057

61.) W.Fivian Diss. Bern (1939)

62.) H.Staudinger und J.Schneiders A.541 (1939) 151

63.) " und H.Sorkin B.70(1937) 1993

64.) Y.Björnstål und O.Snellman Koll.Z.86 (1939) 223

65.) R.Signer, T.Caspersson und E.Hammarsten Nature 141 (1938)122

66.) G.Kausche, H.Guggisberg und A.Wissler Naturwiss.27(1939)303

67.) G.Kausche, E.Pfankuch und H.Ruska Naturwiss.27(1939)292

L e b e n s l a u f :

Am 10. Mai 1913 wurde ich, A l f r e d W i s s l e r von Sumiswald, in Bern geboren. Meine Schulzeit an den städtischen Schulen schloss im Herbst 1932 mit der Maturitätsprüfung an der Literarabteilung des Gymnasiums ab. Nach der im gleichen Jahr erfolgten Immatrikulation an der phil. Fakultät II der Universität Bern, widmete ich mich dem Studium der Chemie. Die Studien in Bern unterbrach ich während des Sommersemesters 1934, das ich an der Universität Genf verbrachte, sowie von März bis Juli 1939, wo ich am Institut de physique der Universität Strassburg an meiner Dissertation arbeitete.

Photomechanische Reproduktion Schüler A. G. Biel - 1941